

Untersuchung von neuartigen Supraleitern mit Hilfe der THz-Spektroskopie

Theo Fischer

Von der Fakultät
Mathematik und Naturwissenschaften



zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
DISSERTATION

HLD.



HOCHFELD-MAGNETLABOR DRESDEN
Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf
2012

GUTACHTER:

Prof. Dr. Joachim Wosnitza

Prof. Dr. Martin Dressel

Eingereicht am: 8. August 2012

Tag der Verteidigung: 14. Dezember 2012

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Grundlagen	7
2.1. Supraleitung	7
2.1.1. Grundlegende Eigenschaften	7
2.1.2. Cooper-Paare	8
2.1.3. BCS-Theorie	8
2.1.4. Eindringtiefe	10
2.1.5. Energielückensymmetrie	11
2.2. THz-Spektroskopie	14
2.2.1. Was ist THz-Strahlung?	14
2.2.2. BWO-Transmissionsspektrometer	14
2.2.3. BWO-Reflektionsspektrometer	19
2.2.4. THz-Zeitbereichsspektroskopie	22
2.3. Berechnung optischer Eigenschaften	23
2.3.1. Komplexer Brechungsindex	24
2.3.2. Dielektrische Permittivität und magnetische Permeabilität	24
2.3.3. Optische Leitfähigkeit	25
2.3.4. Matrizenoptik	26
2.3.5. Fabry-Perot-Interferenzen	30
2.4. Optische Eigenschaften in Festkörpern	31
2.4.1. Drude-Modell	31
2.4.2. Optische Antwort im Zweiflüssigkeitsmodell	31
2.4.3. Optische Antwort in der BCS-Theorie	33
3. Mehrbandsupraleitung in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$	41
3.1. Überblick über Borkarbide	41
3.2. Ergebnisse	45
3.2.1. BWO-Messungen	46
3.2.2. THz-Zeitbereichsspektroskopie	47
3.2.3. IR-Reflektionsmessungen	52
3.3. Eindringtiefe	55
3.4. Diskussion	59
3.4.1. Erklärungsversuche mit der BCS-Theorie	59

3.4.2. Gegenüberstellung mit dem Mehrbandsupraleiter MgB_2 . . .	63
3.5. Zusammenfassung	66
4. Anisotrope Energielücke in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$	69
4.1. Supraleitung in Eisenpniktiden	69
4.2. Ergebnisse	72
4.3. Das $s + (s + d)$ -Modell	76
4.4. Zusammenfassung	79
5. Undotiertes T'-Pr_2CuO_4	83
5.1. Undotierte supraleitende Kuprate?	83
5.2. Optische Messungen an T' - Pr_2CuO_4 -Filmen	85
5.3. Eindringtiefe	86
5.4. Zusammenfassung und Ausblick	89
6. Der supraleitende Halbleiter Si:Ga	91
6.1. Supraleitung in Halbleitern	91
6.2. Eigenschaften von Si:Ga	92
6.3. Optische Experimente an Si:Ga	96
6.4. Eindringtiefe	98
6.5. Amorphe Supraleiter	99
6.6. Analyse mit der Eliashbergtheorie	102
6.7. Zusammenfassung und Ausblick	105
7. Zusammenfassung und Ausblick	107
A. Anhang	111
A.1. Maxwellgleichungen in Materie	111
A.2. Fresnelsche Formeln	111
A.3. Anisotrope BCS-Theorie	112
A.4. Eliashbergtheorie	114
Literaturverzeichnis	117
Publikationsliste	129
Versicherung	131
Danksagung	133

1. Einleitung

Wer nicht weiß, wo er hin will,
darf sich nicht wundern, wenn
er woanders ankommt.

(Mark Twain)

Vor mehr als 100 Jahren, am 8. April 1911 entdeckte Heike Kamerlingh Onnes die Supraleitung in Quecksilber. Es zeigte sich, dass Supraleitung in einer ganzen Reihe weiterer Elemente und Verbindungen auftritt. Alle zunächst beobachteten kritischen Temperaturen waren stets kleiner als 30 K, und es war lange unklar, wodurch Supraleitung verursacht wird. Vor über 50 Jahren haben Bardeen, Cooper und Schrieffer (BCS) ihre mikroskopische Theorie zur Erklärung der Supraleitung vorgestellt. Die BCS-Theorie ist auch heute noch in der Lage, erfolgreich die Eigenschaften vieler Supraleiter, zumindest qualitativ, zu beschreiben. In ihrer einfachsten Form wird angenommen, dass die Kopplung zwischen Elektronen und Phononen im Impulsraum konstant ist, und dass die Energielücke in Anlehnung an die Atomorbitale eine isotrope s -Symmetrie aufweist. Der Eliashbergformalismus stellt eine Erweiterung der BCS-Theorie dar, indem der Interaktion zwischen Elektronen und Phononen genauer Rechnung getragen wird. Schon kurz nach der Aufstellung der BCS-Theorie wurde die Möglichkeit von Mehrbandsupraleitung in Betracht gezogen. Der bekannteste Vertreter der Neuzeit mit Elektron-Phononkopplung auf zwei Bändern ist das binäre System MgB_2 .

Für komplizierte Materialklassen, wie den Kuprat- oder den Eisenpniktidsupraleitern, reichen solche einfachen Annahmen nicht mehr aus, um die Experimente adäquat zu beschreiben. Für die Kuprathochtemperatursupraleiter gilt die $d_{x^2-y^2}$ -Symmetrie der supraleitenden Wellenfunktion als gesichert. Der Kopplungsmechanismus wurde noch nicht eindeutig identifiziert, neben einer reinen Elektron-Phononkopplung werden alternative Mechanismen diskutiert.

Neben Messungen von z. B. der Magnetisierung, von Tunnelkontaktspektren, der spezifischen Wärme oder von Photoelektronenspektren ist die niederfrequente optische Spektroskopie ein machtvolles Instrument, um Supraleiter zu untersuchen.

Die in dieser Arbeit verwendete THz-Spektroskopie deckt den Energiebereich um $1 \text{ THz} \cong 10^{12} \text{ Hz} \approx 4 \text{ meV}$ ab. Da die Energielücke von Supraleitern und das Phononenspektrum von Festkörpern üblicherweise auch in diesem Bereich liegen, ist die THz-Spektroskopie ein beliebtes Hilfsmittel von Festkörperphysikern geworden.

Durch gezielte optische Anregung von Elektronen können Aussagen über den Betrag und die Symmetrie der supraleitenden Energielücke gemacht werden. Zusätzlich zu diesen beiden Parametern ist die Eindringtiefe eine direkt messbare Größe. Aus der Analyse der Messdaten kann auch auf die Streuzeit, die mittlere freie Weglänge und die Gleichstromleitfähigkeit geschlossen werden. Im Grundlagenkapitel wird neben der Messmethode genauer auf die Theorie der optischen Antwort von Supraleitern eingegangen.

In dieser Arbeit wurden mehrere neuartige Supraleiter mit THz-Transmissionsspektroskopie untersucht. Das dritte Kapitel befasst sich mit der möglichen Mehrband-supraleitung in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, einem Vertreter der nichtmagnetischen Borkarbide. Sie stellen eine interessante Materialklasse dar, da in diesen Systemen Koexistenzbereiche von Magnetismus und Supraleitung auftreten. Dadurch ist es möglich, grundsätzliche physikalische Fragen an diesen Systemen zu studieren. Im vierten Kapitel werden die optischen Messungen an dem supraleitenden Eisenpniktid $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ vorgestellt. Die Eisenpniktide stellen eine neue Klasse von Supraleitern dar, die erst vor wenigen Jahren entdeckt wurde. Aus theoretischen Überlegungen nimmt man an, dass $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ wahrscheinlich ein Zweibandsupraleiter ist. Es werden die Symmetrie und Beträge der Energielücken im Vergleich zu Messungen anderer Arbeitsgruppen diskutiert. Das fünfte Kapitel handelt von Messungen an dem nominell undotiertem Kupratsupraleiter $T'\text{-Pr}_2\text{CuO}_4$. Dieses System ist insofern ungewöhnlich, da nach bisheriger Meinung undotierte Kupratsupraleiter nicht existieren sollten. In Zusammenarbeit mit unseren Kooperationspartnern konnten wir zeigen, dass durch die veränderte Struktur in $T'\text{-Pr}_2\text{CuO}_4$, der Meißner-Effekt mittels THz-Spektroskopie direkt beobachtet werden kann. Im sechsten und letzten Kapitel wird der ungewöhnliche Supraleiter Si:Ga vorgestellt. Si:Ga wird durch Ionenimplantation von Gallium in einen Siliziumwafer hergestellt. Es werden die ersten optischen Messungen an diesem System vorgestellt und diskutiert.

2. Grundlagen

Man sollte alles so einfach wie
möglich sehen – aber auch
nicht einfacher.

(Albert Einstein)

2.1. Supraleitung

2.1.1. Grundlegende Eigenschaften

Die allgemein bekannteste Eigenschaft der Supraleitung ist der widerstandslose Stromtransport unterhalb einer kritischen Temperatur T_c . Der Verlust des elektrischen Widerstandes wurde erstmals von Onnes an Quecksilber gemessen [1–3]. Der Übergang in den supraleitenden Zustand tritt bei hochreinen Proben im Widerstand innerhalb von wenigen Millikelvin auf.

Eine weitere markante Eigenschaft von Supraleitern ist die Verdrängung des magnetischen Feldes aus ihrem Inneren [4]. Gelingt die Verdrängung bis zum Zusammenbrechen der Supraleitung am kritischen Feld B_c vollständig, so handelt es sich um einen Typ-I-Supraleiter. Der supraleitende Zustand ist ein neuer thermodynamischer Zustand und zeichnet sich durch perfekten Diamagnetismus aus. Typ-II-Supraleiter stellen eine Erweiterung dieses Konzepts dar, indem nur bis zur Feldstärke B_{c1} das Innere komplett feldfrei bleibt. Oberhalb von B_{c1} wird die Supraleitung jedoch nicht unterdrückt, sondern bleibt bis zur Feldstärke B_{c2} erhalten. Oberhalb von B_{c2} bricht die Supraleitung schließlich zusammen und das Material wird wieder normalleitend. Zwischen B_{c1} und B_{c2} bildet sich ein Mischzustand (Shubnikov-Phase) und das magnetische Feld dringt in Form von Flussschläuchen in den Supraleiter ein. Es bildet sich dabei eine regelmäßige Anordnung aus normal- und supraleitenden Gebieten aus, die in der Literatur als Abrikosov-Gitter bezeichnet wird. Der magnetische Fluss ist im Inneren eines Supraleiters quantisiert, und ist ein ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquantums $\Phi_0 = h/(2e)$. Der magnetische Fluss durch einen einzelnen Flussschlauch beträgt Φ_0 .

2.1.2. Cooper-Paare

Das Phänomen Supraleitung wird durch Cooper-Paare verursacht [4]. Ein Cooper-Paar besteht aus zwei Elektronen, die durch eine attraktive Wechselwirkung miteinander gekoppelt sind. Cooper konnte als Erster zeigen, dass jede beliebig kleine attraktive Wechselwirkung zu einer Absenkung der Gesamtenergie führt [5]. Dieses neue Quasiteilchen hat einen Impuls $(\vec{k} + \vec{K}, -\vec{k} + \vec{K})$ und einen Spin (\uparrow, \downarrow) . Um einen Suprastrom zu beschreiben [4], muss die Cooper-Paarung um einen Schwerpunkt $\vec{K} \neq 0$ durchgeführt werden. Elektronen haben einen Spin $\frac{1}{2}\hbar$ und können sich zu einem Paar mit $S = \uparrow + \downarrow = 0$ (Spin-Singulett) oder $S = 1\hbar$ (Spin-Triplett) zusammenschließen. In der Natur tritt die Paarung zum Spin-Singulett bevorzugt auf [4]. Der Gesamtspin des Cooper-Paares ist geradzahlig. Solche Elektronenpaare werden durch die Bose-Einstein-Statistik beschrieben, und folgen nicht mehr der Fermistatistik einzelner Elektronen. Die Änderung der Quantenstatistik hat fundamentale Auswirkungen auf das Verhalten.

Die mittlere Ausdehnung eines Cooper-Paares wird durch seine Kohärenzlänge ξ_0 ausgedrückt. Aus der Unschärferelation wird die Ausdehnung des Wellenpakets durch Cooper zu $\xi_{Co} \approx 1000 \text{ nm}$ abgeschätzt [5]. Diese Ausdehnung ist viel größer als der Abstand der Atome untereinander, der bei ungefähr 1 \AA liegt. Eine einfache Abschätzung ergibt, dass sich im Bereich eines Paares $10^5 - 10^7$ andere gepaarte Elektronen befinden [4]. Die Wellenfunktionen der Cooper-Paare überlappen sich somit sehr stark. Experimentell gestützt wird die Existenz von Cooper-Paaren durch das magnetische Flussquantum $\Phi_0 = h/(2e)$.

2.1.3. BCS-Theorie

Die BCS-Theorie¹ ist eine mikroskopische Beschreibung der Supraleitung [6, 7]. Unterhalb einer kritischen Temperatur T_c bilden sich Cooper-Paare. Die Kopplung wird durch Phononen vermittelt. Wandert ein Elektron durch den Kristall, so hinterlässt es eine dynamische Polarisationsspur entlang seines Weges. Das zweite Elektron spürt und läuft entgegengesetzt der Polarisationsspur des ersten Elektrons. Es kommt auf die Zeiten an, in denen das Gitter Verrückungen vornehmen kann. Bei einem elastischen System, wie dem Kristallgitter, kommt es auf dessen Eigenfrequenzen an. Experimentell wird die Elektron-Phononenkopplung durch den Isotopeneffekt $T_c \propto M^{-\alpha}$ untermauert [4]. Schwere Isotope schwingen langsamer und sind nicht in der Lage, dem polarisierenden Elektron rasch zu folgen. Die Polarisationsspur wird dadurch schwächer. Im Rahmen der BCS-Theorie beträgt der Wert von $\alpha = 1/2$.

¹Die Initialen stehen für die drei Autoren: J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer

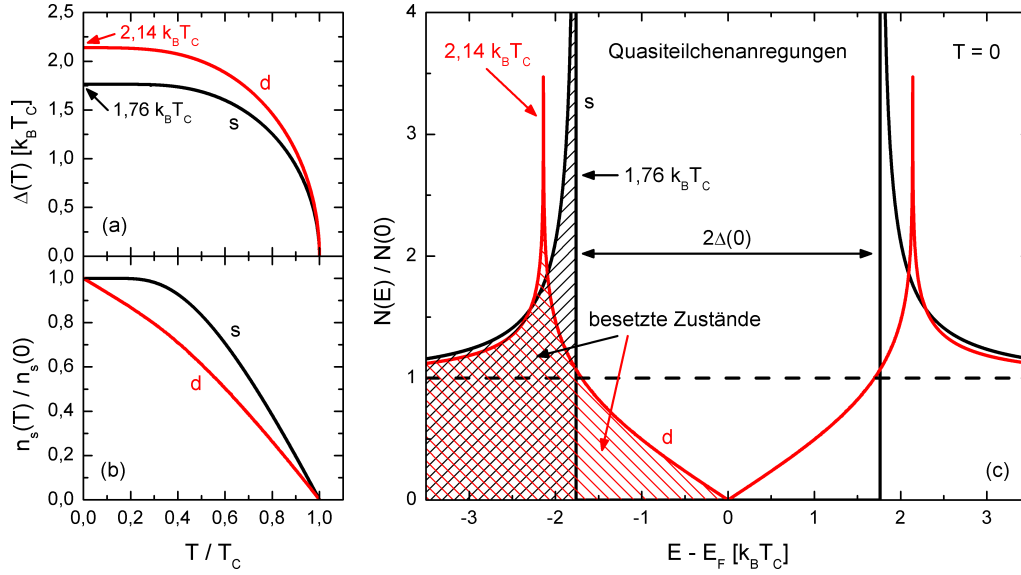


Abbildung 2.1.: (a) Energielücke und (b) relative Cooper-Paardichte aufgetragen über der normierten Sprungtemperatur entsprechend der BCS-Theorie für die s - und d -Wellensymmetrie [8, 9]. (c) Normierte Zustandsdichte $N(E)/N(E_F)$ im Supraleiter am Temperaturnullpunkt entsprechend der BCS-Theorie für die s - und d -Wellensymmetrie. Der schraffierte Bereich kennzeichnet besetzte Zustände. Im Energiebereich $E_F \pm \Delta(T)$ gibt es für die s -Wellensymmetrie keine erlaubten Zustände. Es wird mindestens die Energie $2\Delta(T)$ benötigt, um ein Cooper-Paar aufzubrechen und es in den nächsten freien Zustand anzuheben [4, 9].

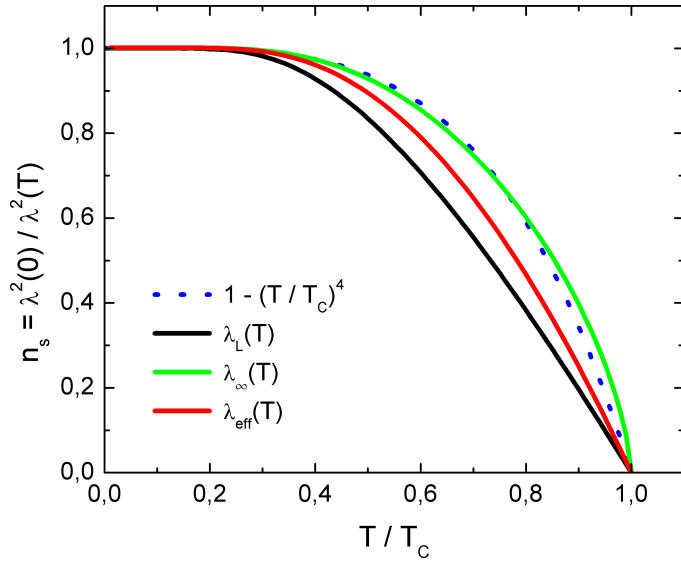
Durch die Energieabsenkung als Folge der Bildung von Cooper-Paaren ist der supraleitende Zustand gegenüber dem Normalzustand thermodynamisch bevorzugt. Um ein Cooper-Paar aufzubrechen, wird die Energie $2\Delta(T)$ benötigt. $\Delta(T)$ ist eine von der Temperatur abhängige Größe und beschreibt die Energieabsenkung eines Elektrons im Cooper-Paar. In der BCS-Theorie ist $\Delta(T)$ eine wohldefinierte Größe und hängt nur von der kritischen Temperatur T_c ab. In Abb. 2.1a ist der Verlauf von $\Delta(T)$ gezeigt. Am absoluten Temperaturnullpunkt gilt für schwache Kopplung

$$2\Delta(0) = 3,53k_B T_c \quad (2.1)$$

unter Annahme einer isotropen Energielücke. In Abschnitt 2.1.5 wird auf die Form der Energielücke weiter eingegangen. Abb. 2.1b zeigt die relative Dichte der Cooper-Paare für die s - und d -Wellensymmetrie. Für niedrige Temperaturen unterscheiden sich beide Wellensymmetrien voneinander in $n_s(T)$.

In Abb. 2.1c ist das Anregungsspektrum nahe der Fermienergie E_F am absoluten Temperaturnullpunkt zu sehen. Im Energieintervall $E_F \pm \Delta(T)$ gibt es für die s -

Abbildung 2.2: Vergleich der Temperaturabhängigkeit von $\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ in verschiedenen Grenzfällen der BCS-Theorie. Die gestrichelte Linie stammt aus der empirischen Näherung des Zweiflüssigkeitsmodells.



Wellensymmetrie keine erlaubten Zustände. $\Delta(T)$ wird deshalb auch als Energielücke bezeichnet. Alle Elektronen im Bereich $E_F \pm \Delta(T)$ koppeln zu Cooper-Paaren und werden in ihrer Energie um $\Delta(T)$ abgesenkt. Cooper-Paare werden durch die Bose-Einstein-Statistik beschrieben und unterliegen nicht mehr dem Pauli-Prinzip. An den Kanten des Anregungsspektrums $E_F \pm \Delta(T)$ divergiert die Zustandsdichte und nähert sich für größere Energieabstände rasch der Zustandsdichte im Normalzustand an [4, 8].

2.1.4. Eindringtiefe

Die Eindringtiefe beschreibt ganz Allgemein das Eindringungsvermögen eines Feldes in ein Material. Die Eindringtiefe λ ist definiert als [8]

$$\lambda \equiv \tilde{h}^{-1}(0) \int_0^\infty \tilde{h}(x) dx, \quad (2.2)$$

für ein Magnetfeld \tilde{h} in einen halbumendlichen Supraleiter. Für diese Definition spielt es keine Rolle, ob der Feldverlauf exponentiell abfällt. Im Falle exponentieller Abschwächung ist das Feld nach der Wegstrecke λ auf $1/e$ abgefallen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe $\lambda(T)$ können Rückschlüsse auf die Symmetrie der Energielücke gezogen werden. Die BCS-Theorie kann keine universellen Aussagen über das Verhalten von $\lambda(T)/\lambda(0)$ machen, da hierfür die mittlere freie Weglänge l und das Verhältnis zwischen Kohärenzlänge ξ_0 und Eindringtiefe $\lambda_L(0)$ benötigt wird [10]. Es gibt mehrere Ansätze die Eindringtiefe $\lambda(T)$ theoretisch zu beschreiben [8].

Im Rahmen des Zweiflüssigkeitsmodells erhält man empirisch [8]

$$\lambda(T) \equiv \frac{\lambda(0)}{\sqrt{1 - (T/T_c)^4}}. \quad (2.3)$$

Das Zweiflüssigkeitsmodell betrachtet die Elektronen unterhalb der kritischen Temperatur als Gemisch aus normal- und supraleitenden Elektronen. Es kann nicht erwartet werden, dass ein so einfaches Modell $\lambda(T)$ stets korrekt beschreibt.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Londonsche Eindringtiefe λ_L . Sie ist definiert, wie auch Gleichung (2.3), über die Dichte der supraleitenden Elektronen $n_s(T)$ als [8]

$$\lambda_L(T) \equiv \sqrt{\frac{m_{\text{eff}} c_0^2}{4\pi n_s(T) e^2}} = \lambda_L(0) \left[1 - 2 \int_{\Delta(T)}^{\infty} \left(-\frac{\partial f(E, T)}{\partial E} \right) \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2(T)}} dE \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

und ist ein wichtiger Parameter der London-Gleichungen [4]. Den zweiten Teil der Gleichung erhält man, wenn für $n_s(T)$ die BCS-Theorie verwendet wird. Dabei steht m_{eff} für die effektive Bandmasse eines Elektrons, e ist dessen Elementarladung, c_0 ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit, f steht für die Fermifunktion und $\Delta(T)$ ist die mit der BCS-Theorie berechnete Energielücke. Diese Gleichung beschreibt einen *clean limit* ($l \gg \xi_0$) Supraleiter im *local limit* ($\xi_0 \ll \lambda$) [8]. Für den Fall, dass die Eindringtiefe $\lambda \ll \xi_0$ wird, verändert sich die Relation zu [8]

$$\lambda_{\infty}(T) = \lambda_{\infty}(0) \left[\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T} \right]^{-\frac{1}{3}}. \quad (2.5)$$

Schlussendlich gilt für den Grenzfall des *dirty local limit* ($l \ll \xi_0 \ll \lambda$) Supraleiters [8]:

$$\lambda_{\text{eff}}(T) = \lambda_{\text{eff}}(0) \left[\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.6)$$

In Abb. 2.2 sind die Temperaturabhängigkeiten der genannten Grenzfälle gezeigt. Trotz unterschiedlicher Annahmen weisen alle Grenzfälle einen ähnlichen Verlauf auf. Aus dem Schaubild ist zu entnehmen, dass der Temperaturverlauf eines schwach gekoppelten BCS-Supraleiters im sauberen Grenzfall näher an $1 - (T/T_c)^2$ liegt als an $1 - (T/T_c)^4$ [4].

2.1.5. Energielückensymmetrie

In der BCS-Theorie wird die Energielücke Δ als unabhängig von dessen Richtung im Impulsraum angenommen. Ein isotropes Δ ist durch die fehlende Richtungsabhängigkeit kugelsymmetrisch. In Anlehnung an die Atomorbitale spricht man von

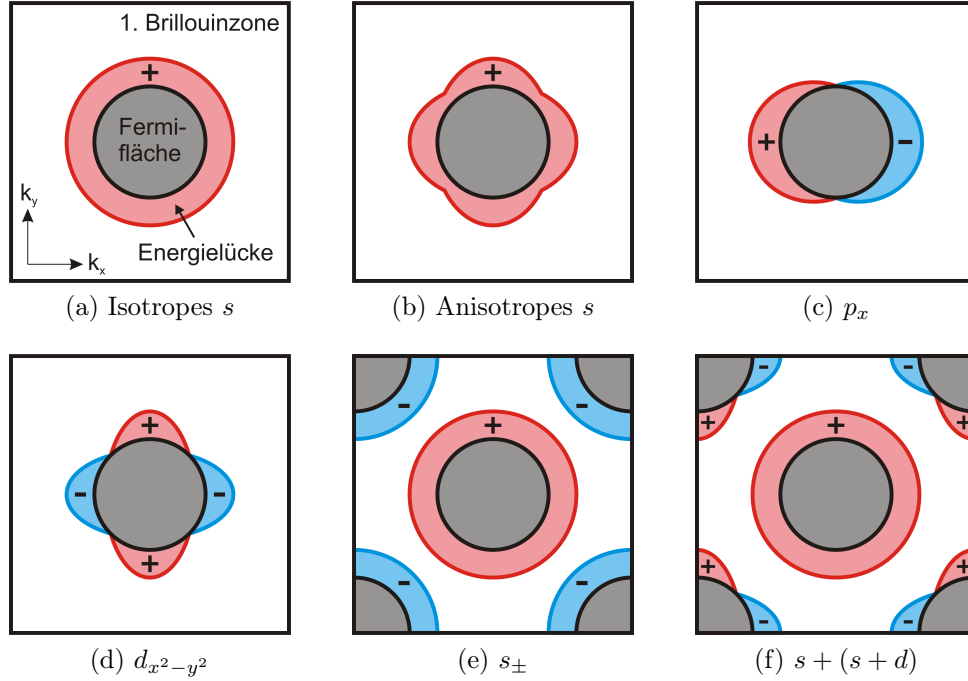


Abbildung 2.3.: Aufzählung verschiedener Energielückensymmetrien im Impulsraum in der ersten Brillouinzone. Auf den Fermiflächen (grau) bildet sich die Energielücke aus. Die Farbe steht für das Vorzeichen der Wellenfunktion.

s -Wellensymmetrie. Betrachten wir nun ein stark anisotropes Material, wie zum Beispiel ein Kupratsupraleiter dessen Kristallstruktur in Abb. 5.1 auf Seite 84 gezeigt ist. Eine tetragonale Kristallstruktur hat normalerweise eine unterschiedliche Energielücke $\Delta_{\vec{k}}$, je nachdem ob \vec{k} in Richtung der c -Achse zeigt oder entlang der ab -Ebene. Für alle dazwischen liegenden Richtungen kann $\Delta_{\vec{k}}$ beliebig kompliziert werden, die Energielückensymmetrie bleibt jedoch tetragonal. Die Energielücke ist somit nicht kugelsymmetrisch, sondern unterliegt der Symmetrie des Kristallgitters. In der Literatur ist dies als anisotrope s -Wellensymmetrie bekannt [8]. Man spricht von unkonventioneller Supraleitung, wenn die Energielückensymmetrie $\Delta_{\vec{k}}$ niedriger ist als das zugrundeliegende Kristallgitter [8].

In Abb. 2.3 sind die bekanntesten Energielückensymmetrien im Impulsraum in der ersten Brillouinzone aufgezeigt. Im supraleitenden Zustand bildet sich auf den Fermiflächen die Energielücke aus. Die Energielücke wird quantenmechanisch als Wellenfunktion beschrieben und hat neben ihrer Amplitude auch eine Phase. Ein Phasensprung um π führt zu einem Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion. Das Vorzeichen wird in den Schaubildern 2.3a bis 2.3f durch ihre Farbe gekennzeichnet. Folgende Symmetrien treten üblicherweise auf:

Isotrope s -Wellensymmetrie: Die Energielücke in der BCS-Theorie wird als isotrop angenommen.

Anisotrope s -Wellensymmetrie: Die anisotrope s -Energielücke hat eine geringere Symmetrie als die isotrope s -Energielücke und kann z. B. in tetragonalen Kristallen auftreten.

p_x -Wellensymmetrie: Nur selten paaren sich Elektronen zur p -Welle ($S = \hbar$). Es wird vermutet, dass Ruthenate wie Sr_2RuO_4 ($p_x + i p_y$)-Wellensymmetrie besitzen [11, 12].

$d_{x^2-y^2}$ -Wellensymmetrie: Die Energielücke in den Kupraten ist das Paradebeispiel für die d -Wellensymmetrie. Der Vorzeichenwechsel der d -Wellenfunktion kann in Josephson-Kontakten gemessen werden [13].

s_{\pm} -Wellensymmetrie: Die s_{\pm} -Wellensymmetrie benötigt mindestens zwei Fermiflächen, auf denen sich jeweils Energielücken mit unterschiedlichem Vorzeichen ausbilden. Im einfachsten Fall sind es zwei isotrope Energielücken, mit einem Phasensprung um π . Die s_{\pm} -Welle ist die vermutete vorherrschende Symmetrie für die Eisenpniktide [14].

$s + (s + d)$ -Wellensymmetrie: Eine Anisotropie in der s_{\pm} -Wellensymmetrie kann durch $s + (s + d)$ modelliert werden. Die Energielücke entlang einer der beiden Fermiflächen wird dabei um eine d -Wellenfunktion erweitert. Diese Symmetrie wird alternativ für die Eisenpniktide diskutiert und kann alle Beobachtungen aus Kapitel 4 reproduzieren [15].

Die Form der Energielücke beeinflusst das Verhalten der Energielücke $\Delta(T)$, die Dichte der Cooper-Paare $n_s(T)$ und die normierte Zustandsdichte der Quasiteilchenanregungen $N(E)/N(E_F)$. Die Energielücke $\Delta(T, \varphi) = \Delta(T)g(\varphi)$ hängt im Folgenden neben der Temperatur T auch von deren Form $g(\varphi)$ über den Winkel φ ab. Im Rahmen schwacher Kopplung lautet die BCS-Gapgleichung [9, 16]

$$\int_0^\infty \left\{ \left\langle g^2(\varphi) \left[\frac{\tanh\left(\sqrt{E^2 + \Delta^2(T, \varphi)}/(2T)\right)}{\sqrt{E^2 + \Delta^2(T, \varphi)}} - \frac{1}{E} \tanh\left(\frac{E}{2T_c}\right) \right] \right\rangle_\varphi \right\} dE = 0 \quad (2.7)$$

für eine beliebige Symmetriefunktion $g(\varphi)$. Mit $\langle \dots \rangle_\varphi$ ist der Integralmittelwert $(2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \dots d\varphi$ über den Winkel φ gemeint. In Abb. 2.1a ist die numerische Lösung dieser Gleichung für die s -Wellensymmetrie ($g(\varphi) = 1$) und die d -Wellensymmetrie ($g(\varphi) = \cos(2\varphi)$) gezeigt. Über die Beziehung [8, 16]

$$\frac{N(E)}{N(0)} = \text{Re} \left\langle \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2(T, \varphi)}} \right\rangle_\varphi \quad (2.8)$$

erhält man das Spektrum der Quasiteilchenanregungen in Abb. 2.1c. Aus dem Anregungsspektrum berechnet sich über [8, 9]

$$n_s(T) = 1 + 2 \int_0^{\infty} \frac{\partial f(E, T)}{\partial E} \frac{N(E)}{N(0)} dE \quad (2.9)$$

die Cooper-Paardichte, welche in Abb. 2.1b für die *s*- und *d*-Wellensymmetrie gezeigt ist. Innerhalb des Integrals ist mit $f(E, T)$ die Fermifunktion bezeichnet.

2.2. THz-Spektroskopie

2.2.1. Was ist THz-Strahlung?

Der Begriff Terahertz-Strahlung steht für den Bereich des elektromagnetischen Spektrums, der zwischen den Mikrowellen und dem mittleren Infrarot liegt. Um THz-Strahlung zu erzeugen, wurden verschiedene Konzepte realisiert, unter anderem Differenzfrequenz-Mischen [17, 18], oder photoleitende Schalter [19]. Da dieser Frequenzbereich technisch schwierig zu erreichen ist, wird er auch oft als Terahertz-Lücke bezeichnet. Herkömmliche elektronische Hochfrequenztechnik erreicht ihre Höchstgrenze bei ca. 300 GHz, während optische Systeme ihre untere Grenze bei etwa 10 THz haben. THz-Strahlung hat, wie ihr Name schon sagt, Frequenzen um ein Terahertz (10^{12} Hz) und somit im Vakuum eine Wellenlänge von ungefähr einem Drittel Millimeter. Dies entspricht einer Energie von ungefähr 4 meV, und liegt in der selben Größenordnung wie die Energielücke von Supraleitern. Eine Frequenz von einem Terahertz entspricht dabei einer kritischen Temperatur von 13,6 K für einen schwach gekoppelten Supraleiter.

2.2.2. BWO-Transmissionsspektrometer

Das verwendete Spektrometer basiert im Transmissionsmodus auf einem Mach-Zehnder-Aufbau [20–22] und ist in Abb. 2.4 dargestellt. Ein BWO (engl: *backward wave oscillator*) dient als Quelle kohärenter THz-Strahlung. Über mehrere BWOs wird der Bereich von 100 GHz - 1,4 THz abgedeckt [23]. Als Detektor wird je nach benötigter Sensitivität eine Golayzelle (Pneumatischer Strahlungsdetektor) [24, 25] oder ein mit Helium gekühltes Bolometer [26] verwendet.

BWOs erzeugen stark elliptisch polarisierte THz-Strahlung. Der nachfolgende Polarisator, bestehend aus einem feinen Gitter, filtert alle parasitären Anteile heraus, indem entlang der feinen Drähte durch die THz-Welle Ströme angeregt werden.

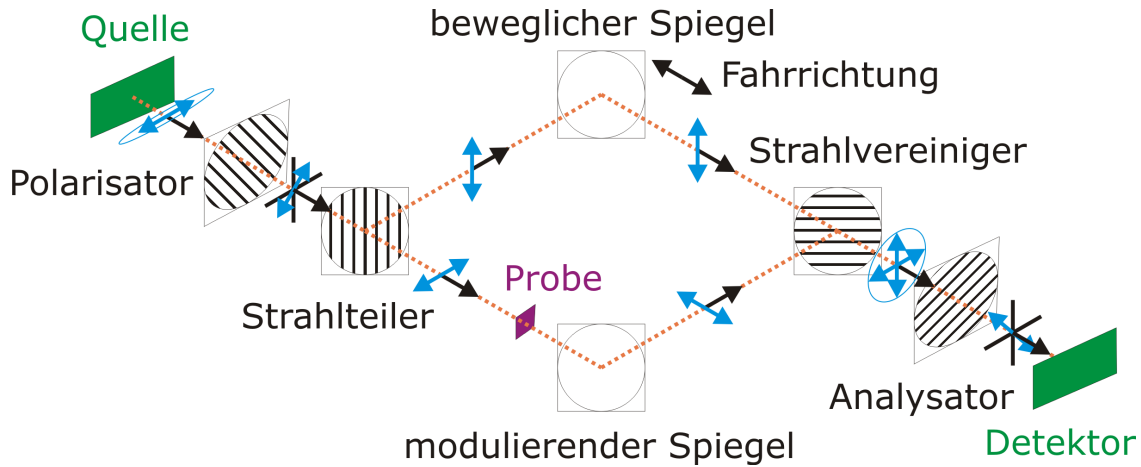


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung des verwendeten THz-Spektrometers im Transmissionsmodus. Schwarze Pfeile: Ausbreitungsrichtung (\vec{k} -Vektor), schwarze Kreuze: Polarisationssebene (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung), blaue Pfeile: Polarisation (\vec{E} -Feld), blaue Kreise: elliptische/zirkuläre Polarisation.

Die beschleunigten Ladungen geben die zugeführte Energie durch Dipolstrahlung wieder ab. Somit wird die eingestrahlte Welle effektiv reflektiert. Senkrecht zum Gitter polarisierte Strahlung kann keine Elektronen anregen und wird deshalb nahezu vollständig hindurchgelassen. Am nachfolgenden Strahlteiler teilt sich der nun linear polarisierte Strahl auf.

Für Transmissionsmessungen wird der obere Arm geblockt, um Interferenz zu verhindern. Jeder Datensatz besteht jeweils aus einer Proben- und Referenzmessung, um langfristige Intensitätsschwankungen herauszurechnen. Die gemessene Transmission

$$T(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} \quad (2.10)$$

ist das Verhältnis aus Proben- zu Referenzintensität. Trifft eine elektromagnetische Welle senkrecht auf eine Probenoberfläche, so werden beide Komponenten der Welle (\vec{E} und \vec{B}) parallel zur Oberfläche absorbiert. Bei Transmissionsmessungen an Dünnschichtfilmen wird somit die Absorption in der Filmebene beobachtet. Eine Transmission von bis zu 10^{-6} (10^{-3}) ist mit dem Bolometer (Golayzelle) experimentell gut erreichbar.

Um die Phasenverschiebung zu messen, kombiniert man beide Strahlen am Strahlvereiniger. Nach Durchlauf des Analysators können beide Strahlen miteinander interferieren und am Detektor gemessen werden. In Abb. 2.5 ist der Verlauf einer Phasenmessung detailliert beschrieben. Als Arbeitspunkt wird durch den beweglichen Spiegel das Interferenzminimum angefahren, da hier das Signal-zu-Rauschverhältnis

2. Grundlagen

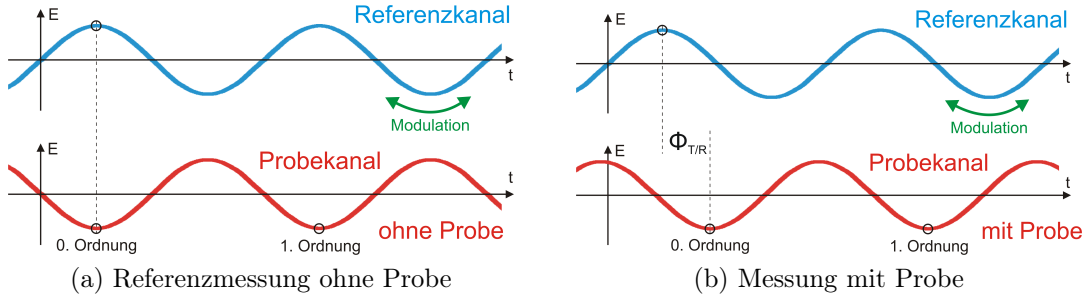


Abbildung 2.5.: Verlauf der Phasenmessung für die beiden Spektrometer in den Abbildungen 2.4 und 2.8. Gezeigt wird der zeitliche Verlauf des elektrischen Feldes \vec{E} und der Einfluss der Spiegelposition φ . (a) Während der Referenzmessung befindet sich zunächst keine Probe im Probenarm. Durch den beweglichen Spiegel wird die 0. Ordnung des Interferenzminimums $\varphi_{\text{Referenz}}(\omega)$ angefahren. (b) Für die eigentliche Messung wird die Probe im Fokus positioniert. Die Probe verlängert den optischen Pfad im Probenarm, und verändert somit die Position des Interferenzminimums $\varphi_{\text{Probe}}(\omega)$. Mit den Formeln (2.11) und (2.14) wird schließlich aus den beiden Spiegelpositionen die Phasenverschiebung $\Phi_{T/R}(\omega)$ bestimmt. Beide Messungen müssen immer in nullter Ordnung durchgeführt werden.

am Größten ist. Durch aktive Aufmodulation eines wohldefinierten Schwingungssignal am modulierenden Spiegel wird die korrekte Fahrriichtung des beweglichen Spiegels bestimmt. Dazu wird ausgenutzt, dass das aufmodulierte Schwingungssignal die gemessene Intensität periodisch ändert. Aus der ersten und zweiten Ableitung der Intensität wird die korrekte Fahrriichtung des beweglichen Spiegels zur Position des Interferenzminimums bestimmt. Die Phasenverschiebung Φ_T erhält man durch

$$\Phi_T(\omega) = 2\pi \frac{\varphi_{\text{Probe}}(\omega) - \varphi_{\text{Referenz}}(\omega) + d}{\lambda(\omega)} \quad (2.11)$$

aus den Spiegelpositionen von Proben- und Referenzmessung, der Probendicke d und der verwendeten Wellenlänge λ . Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass alle Phasenmessungen in nullter Ordnung² durchgeführt werden müssen. Falls dies nicht gewährleistet ist, führt dies zu einer scheinbaren Steigung in $\Phi(\omega)/\omega \propto n(\omega)d$, selbst wenn $n(\omega)$ konstant ist. Des Weiteren sorgen höhere Ordnungen für einen schlechteren Überlapp nach dem Strahlvereiniger, da der bewegliche Spiegel vom idealen Einfallswinkel von 45° abweicht.

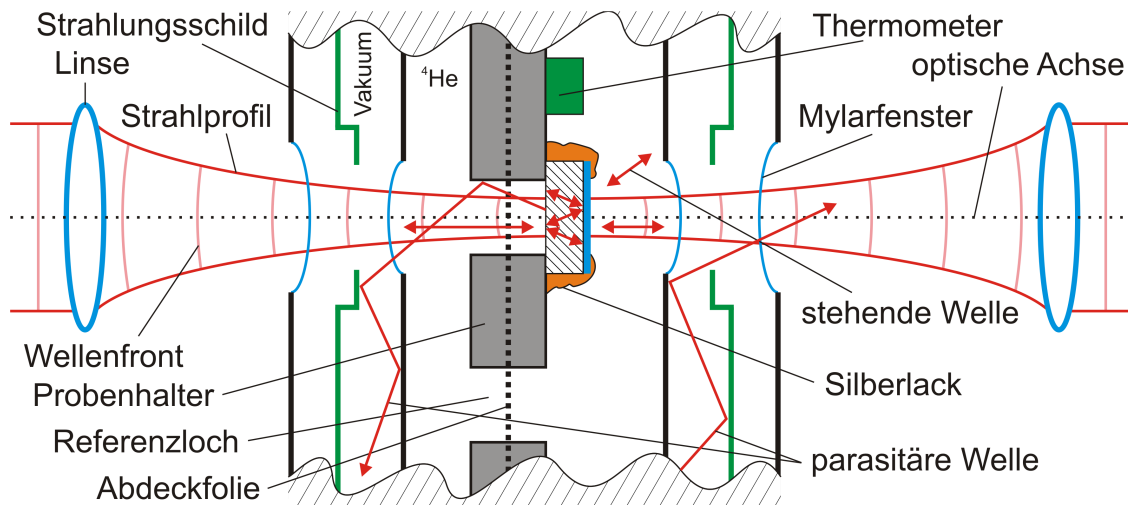


Abbildung 2.6.: Strahlengang durch den Kryostaten mit der Probe im Fokus. Alle Proben haben üblicherweise einen nutzbaren Durchmesser von 5-10 mm und eine Dicke im Millimeterbereich. Die Linsen und die äußeren Fenster haben einen Durchmesser von 50 mm.

Limitierende Faktoren

In der hier vorgestellten Arbeit wurde überwiegend das soeben vorgestellte Transmissionsspektrometer verwendet. Daher möchte ich genauer auf die Faktoren eingehen, die die Qualität der gemessenen Spektren begrenzen. In Abb. 2.6 ist der Strahlengang im Probenkanal schematisch dargestellt. Mittels zweier Linsen wird die Strahlung im Fokus auf den Strahldurchmesser $2d_0$ gebündelt, und es bildet sich ein sogenannter Gauß-Strahl aus. Die Wellenfronten und die Begrenzung des Gauß-Strahls sind ebenfalls abgebildet. Senkrecht zur optischen Achse folgt der Intensitätsverlauf des fokussierten Strahls einem Gauß-Profil. Der Strahlradius ist als der Abstand definiert, in dem das elektrische Feld auf $1/e$, die Intensität also auf $1/e^2$ abgefallen ist.

Die zu untersuchende Probe ist auf dem Probenhalter montiert und ist im Fokus justiert. Während der Messung bildet sich ein kompliziertes Muster stehender Wellen im Substrat und um die Probe herum aus. Alle optischen Elemente, wie Linsen und Kryostatenfenster, aber auch alle anderen Baugruppen, wie Probenhalter und Kryostatenwände tragen zu diesem Effekt mehr oder weniger bei. Es ist offensichtlich, das durch mehrfachen Wechsel zwischen Proben- und Referenzloch nicht immer exakt dieselbe Position angefahren werden kann. Dadurch verändert sich jedoch auch

²Gangunterschied zwischen Proben- und Referenzarm in Wellenlängen; x . Ordnung bedeutet einen Gangunterschied von $x\lambda$.

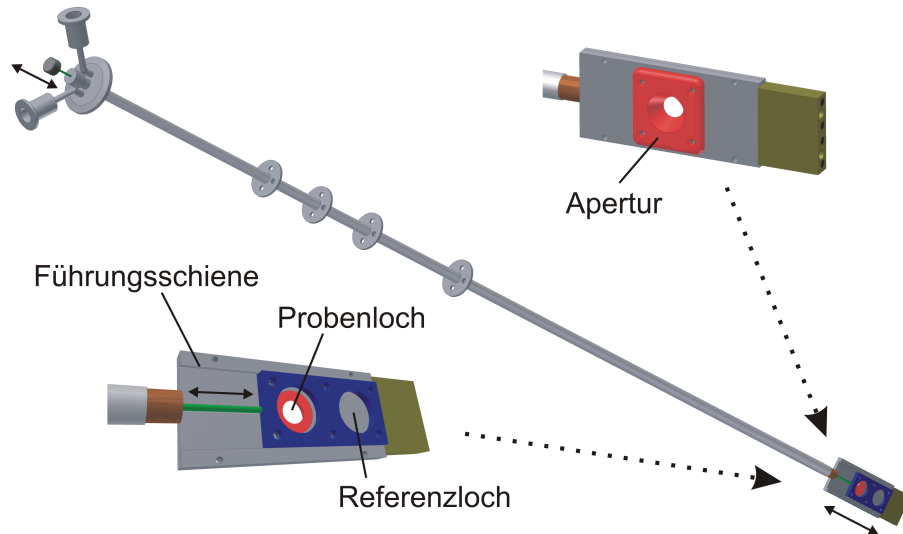


Abbildung 2.7.: Konstruktionsansicht des Probenstabs. Die Apertur ist während des gesamten Messvorgangs stets fixiert. Proben- und Referenzposition werden mit einer leicht verschiebbaren Mechanik angefahren.

das Muster der stehenden Wellen bei jeder Messung, und das Messergebnis wird negativ beeinflusst. Die Situation kann deutlich entschärft werden, wenn anstatt des ganzen Probenstabs nur die zu untersuchende Probe verschoben wird. In Abb. 2.7 ist eine Konstruktionsansicht des verbesserten Probenstabs dargestellt. Die Proben werden nicht mehr wie beim ersten Probenhalter aus Abb. 2.6 direkt auf dem Loch befestigt. Um eine leichtgängige Verschiebemechanik zu ermöglichen, werden die Proben auf eine gespannte, dünne Mylarfolie geklebt. Je nach Probengröße stehen unterschiedliche Aperturen zur Verfügung. Allein durch den neuen Probenhalter konnte die Qualität der gemessenen Spektren deutlich gesteigert werden.

Die am Rand aufgetragene Silberlackabdeckung und die seitliche Folienabdeckung verhindern parasitäre Wellen. Als parasitär bezeichnet man alle Anteile des Strahls, die auf dem Weg zum Detektor nicht durch die Probe gelaufen sind. Besonders für niedrige Frequenzen, also großen Wellenlängen λ , kommt der Effekt zum Tragen, da sich der Strahl durch die geringe Rayleigh-Länge

$$z_R = \frac{\pi d_0^2}{\lambda} \quad (2.12)$$

schon nach kurzem Wegverlauf stark auffächert. Der mit dem Stickstoffbad verbundene Strahlungsschild begünstigt störende Strahlungsanteile. Er kann jedoch nicht entfernt werden, da sich ansonsten die Heliumverdampfungsrate des verwendeten Kryostaten etwa um den Faktor fünf erhöht.

Der durch den Kryostaten vorgegebene Strahlengang verschlechtert die Qualität der

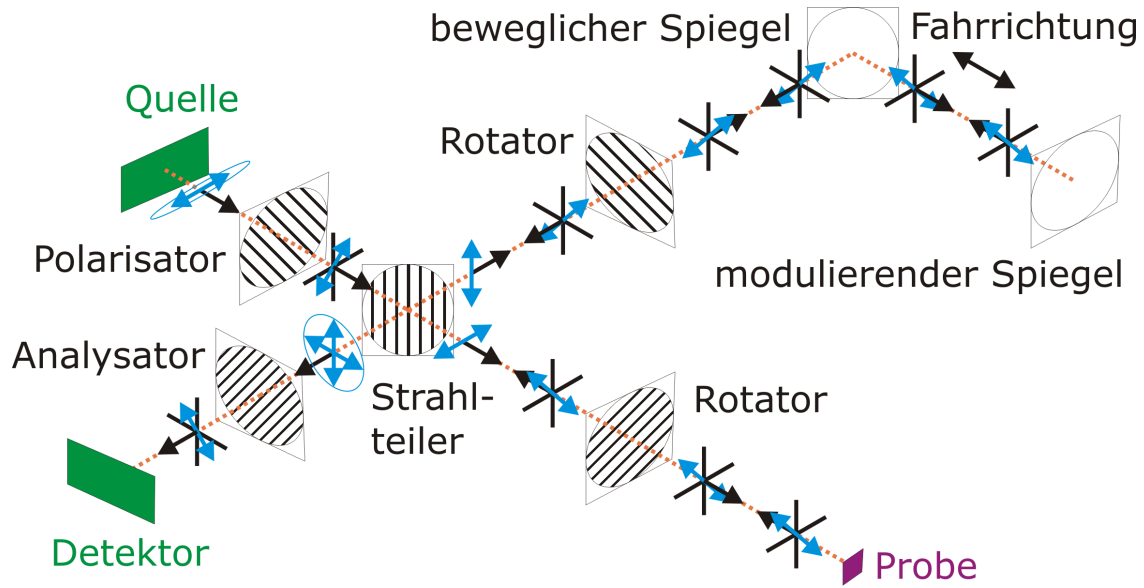


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung des THz-Spektrometers im Reflektionsmodus. Schwarze Pfeile: Ausbreitungsrichtung (\vec{k} -Vektor), schwarze Kreuze: Polarisationsrichtung (senkrecht zur Ausbreitungsrichtung), blaue Pfeile: Polarisation (\vec{E} -Feld), blaue Kreise: elliptische/zirkuläre Polarisation.

Spektren. Messungen ohne Kryostat bei Raumtemperatur, bei denen die Probe auf eine freistehende Apertur im Strahlengang positioniert wurde, machen den Einfluss des Kryostaten sichtbar. Wird der Probenhalter im Kryostat bei niedriger Frequenz einjustiert, so lässt sich beobachten, dass das Loch des Probenhalters nicht im Zentrum der optischen Achse liegt. Auch wenn die inneren Kryostatenfenster mit einem Durchmesser von 15 mm scheinbar groß genug dimensioniert sind, beeinflussen sie den Strahlengang. Spürbare Abhilfe würden größere Kryostatenfenster bringen.

2.2.3. BWO-Reflektionsspektrometer

Das soeben vorgestellte Spektrometer kann auch im Reflektionsmodus betrieben werden [27, 28]. Es ist hervorzuheben, dass unserer Arbeitsgruppe die erstmalige Phasenmessung im Reflektionsmodus mit diesem Spektrometertyp gelungen ist. Der Aufbau ist in Abb. 2.8 gezeigt und basiert auf einem Michelson-Interferometer [23]. Die stark elliptisch polarisierte THz-Strahlung des BWOs wird durch den nachfolgenden Polarisator linear polarisiert und am Strahlteiler aufgeteilt.

Die Reflektionsmessung verläuft ähnlich wie die Transmissionsmessung. Um die Reflexion zu bestimmen, wird der obere Arm geblockt, um Interferenz zu verhindern. Jeder Datensatz besteht jeweils aus einer Proben- und Referenzmessung. Für die

2. Grundlagen

Referenzmessung wird an Stelle der Probe ein idealer Spiegel benötigt. Als idealer Reflektor werden Gold- und Aluminiumspiegel verwendet, da Metalle bei THz-Frequenzen nahezu perfekt reflektieren. Die gemessene Reflektion

$$R(\omega) = \frac{I(\omega)}{I_0(\omega)} R_{\text{Referenz}}(\omega) \quad (2.13)$$

ist das Verhältnis aus Proben- zu Referenzintensität multipliziert mit dem absoluten Reflektionsgrad $R_{\text{Referenz}}(\omega)$ des Referenzspiegels.

Um die Phasenverschiebung zu messen, müssen die Strahlen in beiden Armen zur Interferenz gebracht werden. In einem Michelson-Interferometer hat der Strahlteiler auch die Funktion des Strahlvereinigers. Um diese Funktion zu erfüllen³, muss die Polarisation des rücklaufenden Strahls um 90° gedreht werden. Durch die beiden Rotatoren wird die Polarisation um jeweils 45° pro Durchlauf gedreht. Nachdem beide Strahlen kombiniert werden, stehen beide Polarisationsrichtungen senkrecht aufeinander und können nicht miteinander interferieren. Die Interferenz ist erst möglich, nachdem der Analysator durchlaufen wurde und wird am Detektor gemessen. Als Arbeitspunkt wird, wie im Transmissionsmodus, durch den beweglichen Spiegel das Interferenzminimum angefahren. Mit dem hier vorgestellten Aufbau wird die Phasenverschiebung Φ_R der Probe gegenüber einem idealen Spiegel gemessen. Die Phasenverschiebung eines idealen Spiegels beträgt π . Die Phasenverschiebung Φ_R erhält man durch

$$\Phi_R(\omega) - \pi = 2 \frac{2\pi}{\lambda(\omega)} [\varphi_{\text{Probe}}(\omega) - \varphi_{\text{Referenz}}(\omega)] \quad (2.14)$$

aus den Spiegelpositionen von Proben- und Referenzmessung und der verwendeten Wellenlänge λ . Der Vorfaktor 2 kommt dadurch zustande, dass der Strahl zwei Mal am beweglichen Spiegel reflektiert wird⁴. Bei der Bestimmung von $\Phi_R(\omega)$ müssen alle Phasenmessungen in nullter Ordnung durchgeführt werden.

Die Messung der Reflektionsphase $\Phi_R(\omega)$ gestaltet sich ungleich schwieriger als die Bestimmung der Transmissionsphase $\Phi_T(\omega)$. Die größte experimentelle Hürde tritt beim Tausch von Probe und Referenzspiegel auf. Durch mehrfache Messung der selben Probe wurde der maximale Fehler beim Tausch zu $\Delta d = 1 \mu\text{m}$ bestimmt. Dies führt zu einem Phasenfehler $\Delta\Phi_R$ von

$$\Delta\Phi_R(\omega) = \pm 2\Delta d \frac{2\pi}{\lambda(\omega)} \quad (2.15)$$

³Betrachten wir als Beispiel den unteren Arm. Am Strahlteiler wird der Strahl zuerst transmittiert, während er beim Zurücklaufen am Strahlteiler reflektiert werden muss.

⁴Werden der bewegliche und der modulierte Spiegel miteinander vertauscht, so fällt der Faktor 2 weg. Dann muss durch den beweglichen Spiegel jedoch die doppelte Wegstrecke zurückgelegt werden, um den Arbeitspunkt zu erreichen.

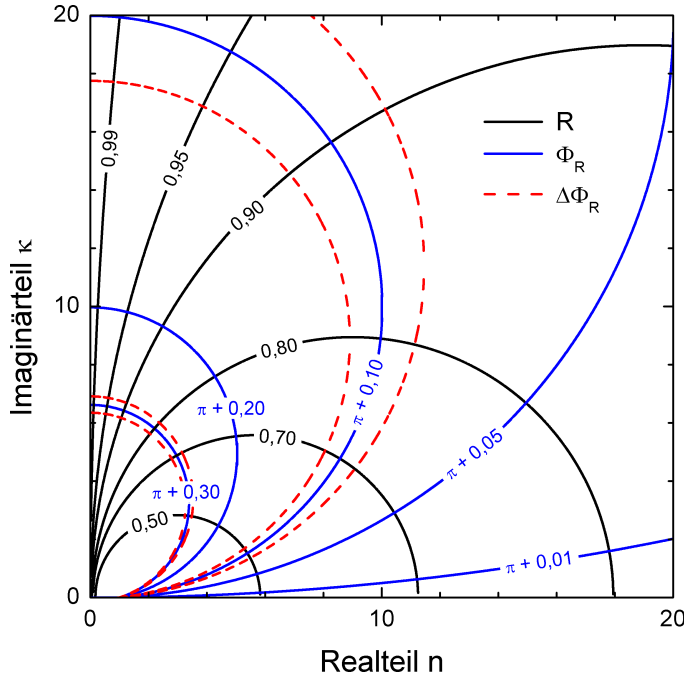


Abbildung 2.9: Nomogramm welches die Linien konstanter Reflektion R und konstanter Phase Φ_R in Abhängigkeit des komplexen Brechungsindex $n + i\kappa$ zeigt. Die Berechnungen wurden an einem halbunendlichem Medium bei senkrechtem Einfall durchgeführt. Die Linien von $\Delta\Phi_R$ zeigen den Fehler, der durch eine Verschiebung um $1\text{ }\mu\text{m}$ bei 300 GHz entsteht. In diesem Fall beträgt der Phasenfehler $\Delta\Phi_R = 12,6\text{ mrad}$.

in der Messung. Der Faktor $2\Delta d$ tritt auf, da der Strahl im Probenarm die doppelte Wegstrecke zurücklegen muss. In Abb. 2.9 sind die Linien konstanter Reflektion R und konstanter Phase Φ_R in Abhängigkeit des komplexen Brechungsindex $n + i\kappa$ gezeigt. Für die Berechnung wurden die Formeln

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (2.16); \quad \Phi_R = \pi + \arctan \frac{2\kappa}{n^2 + \kappa^2 - 1} \quad (2.17)$$

für senkrechten Einfall auf ein halbunendliches Medium verwendet [29]. Der Faktor π kommt durch den Phasensprung am optisch dichteren Ende zustande [30] und wird in der Literatur oft ignoriert, da $\tan(\alpha \pm \pi) = \tan(\alpha)$ periodisch in π ist. Der Phasenfehler $\Delta\Phi_R$ hängt von der Probe und der verwendeten Wellenlänge ab. $\Delta\Phi_R$ steigt für $R \rightarrow 1$, $\Phi_R \rightarrow \pi$ und $\lambda \rightarrow \infty$. Für metallische Proben wird der Fehler sehr groß, weshalb in der hier vorgestellten Arbeit keine Reflektionsmessungen an Supraleitern vorgestellt werden. Nur für Metamaterialien, Ferroelektrika, Multiferroika [31, 32] und Proben mit $\mu \neq 1$ ist das hier vorgestellte Reflektionspektrometer interessant, da die optischen Eigenschaften $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ und $\hat{\mu}(\omega) = \mu_1(\omega) + i\mu_2(\omega)$ aus Transmissions- (T , Φ_T) und Reflektionsmessungen (R , Φ_R) direkt, ohne den Einsatz von Kramers-Kronig-Relationen, bestimmt werden können.

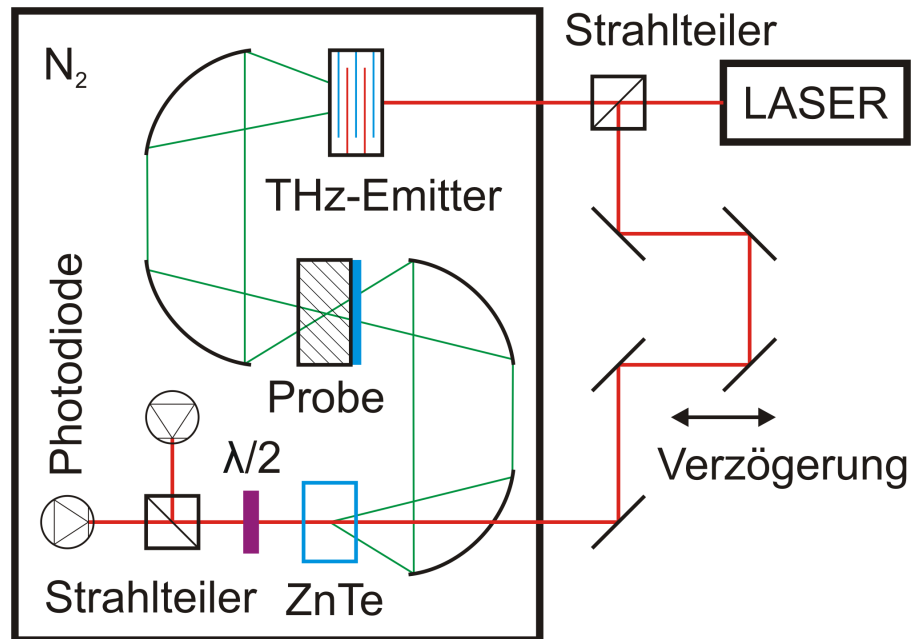


Abbildung 2.10.: Funktionsskizze des THz-Zeitbereichsspektrometers.

2.2.4. THz-Zeitbereichsspektroskopie

Gegen Ende meiner Versuchsreihen stand zusätzlich ein THz-Zeitbereichsspektrometer im Transmissionsmodus zur Verfügung [33, 34]. Alle meine Messungen mit diesem Spektrometer wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Dominik Stehr durchgeführt. Die Funktionsweise dieses Spektrometertyps unterscheidet sich fundamental von den soeben vorgestellten Systemen basierend auf einem BWO als Strahlungsquelle. Eine detaillierte Beschreibung kann hier im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen, jedoch werde ich die Funktionsweise kurz vorstellen.

In Abb. 2.10 ist das THz-Zeitbereichsspektrometer schematisch dargestellt. Ein modengekoppelter Titan-Saphir-Laser beleuchtet den THz-Emitter mit 50 fs Pulsen bei 800 nm (1,55 eV) und einer Pulsrate von 78 MHz. Der THz-Emitter [35, 36] besteht aus einem GaAs-Wafer, auf den viele, parallel angeordnete Elektroden mit 5 μm Abstand mittels Photolithographie aufgedampft wurden. GaAs ist ein direkter Halbleiter, die Bestrahlung von Licht mit einer Photonenenergie größer als der Bandlückenenergie (1,43 eV bei Raumtemperatur [37]) führt zur Generation von Elektron-Loch-Paaren. Die Beschleunigung dieser Paare im elektrischen Feld der Elektroden erzeugt einen parallel zum Stromfluss linear polarisierten THz-Puls [35, 38–40]. Die emittierten THz-Pulse werden mit zwei Parabolspiegeln auf die Probe fokussiert. Mit zwei weiteren Parabolspiegeln werden die durch die Probe transmittierten THz-Pulse auf den elektro-optischen ZnTe-Detektorkristall gebündelt.

Trifft das zu detektierende THz-Signal auf den Detektorkristall, so wird die Kristallstruktur etwas verzerrt, wodurch der Brechungsindex verändert wird. Läuft nun zeitgleich ein Laserstrahl mit der THz-Welle durch den Kristall, so spürt dieser die Brechungsindexänderung und reagiert darauf mit einer Polarisationsdrehung. Mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte und einem Strahlteilerwürfel wird diese Polarisationsdrehung an zwei Photodioden als Intensitätsänderung detektierbar [41]. Die gemessenen Polarisationsänderungen tasten das elektrische Feld des THz-Pulses in Amplitude und Phase ab [42]. Durch Fouriertransformation des gemessenen Zeitverlaufs des elektrischen Feldes erhält man schließlich das frequenzabhängige Spektrum. Üblicherweise werden ungefähr 10 ps im Zeitbereich gemessen, wodurch die Frequenzauflösung auf etwa 100 GHz (0,4 meV) limitiert wird.

Mit einem THz-Zeitbereichspektrometer werden die optisch relevanten Informationen ($n + i\kappa$, $\epsilon_1 + i\epsilon_2$, $\sigma_1 + i\sigma_2$, ...) anhand von zwei Messungen im Transmissionsmodus bestimmt. Die Probenmessung ist die erste Messung und wird mit der Probe im Fokus durchgeführt. Eine anschließende Referenzmessung ist nötig, um die optischen Eigenschaften eindeutig zu bestimmen. Die Referenzmessung wird üblicherweise durch ein Loch ohne Probe durchgeführt. Bei der Entwicklung des verwendeten THz-Zeitbereichspektrometers stand eine sehr hohe Sensitivität im Vordergrund. In Kombination mit absoluten Transmissionsmessungen ist dieses Ziel nicht zu bewerkstelligen, weshalb auf eine bewegliche Mechanik verzichtet wurde. Während aller Messungen ist die Probe stets am gleichen Ort fixiert. Weil für die Referenzmessung eine Apertur ohne Probe nicht zur Verfügung steht, wurden die Referenzmessungen im Normalzustand ($T_c + 5$ K) durchgeführt. Dieses Vorgehen stellt keine Beeinträchtigung dar, wenn aus den BWO-Messungen der Normalzustand hinreichend genau bekannt ist. Gegenüber einem BWO-Spektrometer besitzen Zeitbereichspektrometer den unschätzbaren Vorteil das parasitäre Anteile die Messung nicht verfälschen können. Dieses Problem wird elegant umgangen, indem die Zeitbereichsmessung nur bis kurz vor dem Eintreffen des ersten Reflexes durchgeführt wird.

2.3. Berechnung optischer Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften eines Mediums legen fest, wie sich eine darin durchlaufende elektromagnetische Welle verhält.

2.3.1. Komplexer Brechungsindex

Durchquert eine ebene elektromagnetische Welle mit der Kreisfrequenz ω in z -Richtung ein Medium mit dem komplexen Brechungsindex

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega), \quad (2.18)$$

so gilt [43, 44]

$$\begin{aligned} E(z, \omega, t) &= E_0 \exp \left[i(kz - \omega t) \right] \\ &= E_0 \exp \left[i \left(\frac{\hat{n}(\omega)\omega}{c_0} z - \omega t \right) \right] \\ &= E_0 \exp \left[i\omega \left(\frac{n(\omega)}{c_0} z - t \right) \right] \exp \left[-\frac{\kappa(\omega)\omega}{c_0} z \right]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

In diesen Gleichungen steht c_0 für die Vakuumlichtgeschwindigkeit und E_0 für die maximale elektrische Feldstärke der ebenen Welle. Der Realteil $n(\omega)$ beschreibt die Phasengeschwindigkeit $c = c_0/n$ der elektromagnetischen Welle innerhalb des Mediums und der Imaginärteil $\kappa(\omega)$ spezifiziert dessen Dämpfung im Medium. Quadriert man Gleichung (2.19), so erhält man das Lambert-Beersche Gesetz

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)x}. \quad (2.20)$$

Ein Lichtstrahl der Intensität I_0 , der ein Medium durchquert wird darin abhängig von der durchlaufenen Wegstrecke x absorbiert, wobei der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ die Abschwächung beschreibt und im Allgemeinen abhängig von der Wellenlänge λ ist. Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ ist über

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi\kappa(\lambda)}{\lambda} \quad (2.21)$$

mit dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex κ aus Gleichung (2.19) verknüpft.

2.3.2. Dielektrische Permittivität und magnetische Permeabilität

Das Verhalten eines Stoffes auf äußere angelegte elektrische und magnetische Felder werden durch dessen dielektrische Permittivität $\epsilon = \hat{\epsilon}\epsilon_0$ und magnetische Permeabilität $\mu = \hat{\mu}\mu_0$ beschrieben. Beide Größen sind frequenzabhängig und komplex

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2.22); \quad \hat{\mu}(\omega) = \mu_1(\omega) + i\mu_2(\omega). \quad (2.23)$$

Wird an einen Isolator ein elektrisches Feld \vec{E} angelegt, so werden die Moleküle in Richtung des elektrischen Feldes polarisiert und schwächen das äußere angelegte elektrische Feld innerhalb des Materials ab. Dieser Sachverhalt wird durch die Polarisation \vec{P} und dessen dielektrischer Verschiebung \vec{D} in Gleichung (2.24) beschrieben.

Konzeptionell ähnlich verläuft die Beschreibung in Gleichung (2.25) für den Fall eines von außen angelegten Magnetfeldes. Das äußere Magnetfeld \vec{H} ändert durch Ausrichten der Elementarmagnete innerhalb des Materials die Magnetisierung \vec{M} und dadurch die magnetische Induktion \vec{B} .

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \hat{\epsilon}\epsilon_0\vec{E} \\ &= (1 + \chi_e)\epsilon_0\vec{E} \\ &= \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}.\end{aligned}\quad (2.24)$$

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \hat{\mu}\mu_0\vec{H} \\ &= (1 + \chi_m)\mu_0\vec{H} \\ &= \mu_0(\vec{H} + \vec{M}).\end{aligned}\quad (2.25)$$

Nur für isotrope Medien werden ϵ und μ durch komplexe Zahlen beschrieben. Die Gleichungen (2.24) und (2.25) beschreiben vektorielle Größen, die nicht zwingend in die gleiche Richtung zeigen müssen, weshalb ϵ und μ im Allgemeinen durch Tensoren (3×3 -Matrizen) dargestellt werden.

Über die Maxwell-Relation der Elektrodynamik [43]

$$\hat{n}(\omega) = S(\hat{\epsilon}, \hat{\mu})\sqrt{\hat{\epsilon}(\omega)\hat{\mu}(\omega)} \quad (2.26)$$

erhält man eine Verbindung zwischen den Materialeigenschaften und dem komplexen Brechungsindex aus Gleichung (2.18). Die Funktion $S(\hat{\epsilon}, \hat{\mu})$ stellt eine Erweiterung für negativen Brechungsindex dar. Eine längere Herleitung ergibt [45]

$$S(\hat{\epsilon}, \hat{\mu}) = \begin{cases} -1, & \text{wenn } (|\hat{\epsilon}| - \text{Re } \hat{\epsilon})(|\hat{\mu}| - \text{Re } \hat{\mu}) > \text{Im } \hat{\epsilon} \text{Im } \hat{\mu} \\ +1, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.27)$$

2.3.3. Optische Leitfähigkeit

Der Begriff der optischen Leitfähigkeit verallgemeinert den Begriff der Gleichstromleitfähigkeit ($\omega = 0$) um Ströme die bei der Frequenz ω angeregt werden und ist eine komplexe Größe,

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega). \quad (2.28)$$

Ihre theoretische Begründung [44] erfolgt durch Einsetzen von oszillierenden Lösungen der Form $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ in die Maxwellgleichungen⁵ für Materie. Die optische

⁵Siehe Seite 111

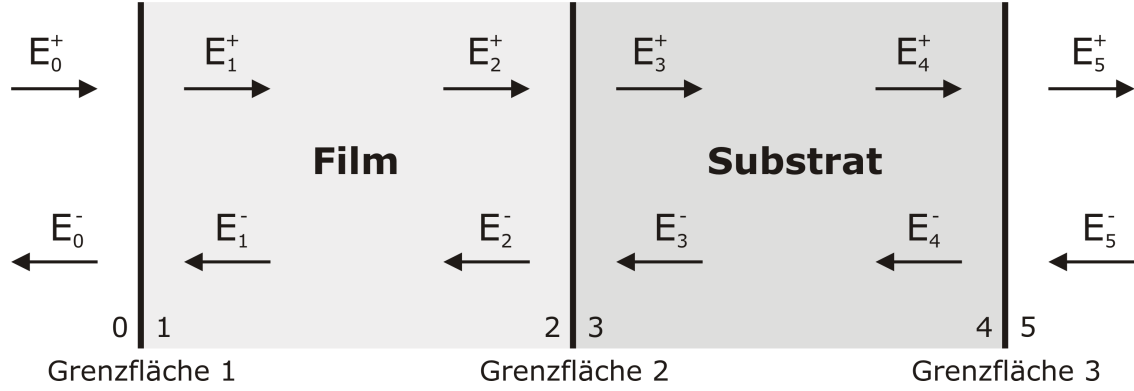


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung des elektrischen Feldverlaufs in einer zweilagigen Struktur für eine stehende Welle. Von links wird über E_0^+ Strahlung in das System eingekoppelt. Das Vorzeichen gibt an, in welche Richtung die Welle läuft, während der Index angibt, auf welcher Seite der Grenzfläche man sich befindet. Sowohl Film als auch Substrat bilden jeweils einen eigenen Resonator, die miteinander gekoppelt sind. Über E_0^- und E_5^+ wird Strahlung ausgekoppelt, welche in Reflektions- und Transmissionsmessungen experimentell ermittelt wird. Durch solche Messungen sind die optischen Eigenschaften eindeutig bestimmt.

Leitfähigkeit trägt durch

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{i\hat{\sigma}(\omega)}{\epsilon_0\omega} = \underbrace{\epsilon_\infty - \frac{\sigma_2(\omega)}{\epsilon_0\omega}}_{\epsilon_1(\omega)} + i\underbrace{\frac{\sigma_1(\omega)}{\epsilon_0\omega}}_{\epsilon_2(\omega)} \quad (2.29)$$

zur elektrischen Permeabilität aus (2.22) bei. Für hohe Frequenzen verwischt die klare Unterscheidung zwischen freien und gebunden Ladungen. Ist der Wert der optischen Leitfähigkeit groß, so beobachtet man ein Verhalten, welches typisch für Metalle ist. Eine auftreffende Welle induziert elektrische Ströme und klingt während des Eindringens in ihrer Intensität sehr schnell ab. Ebenfalls hat dies einen hohen Brechungsindex zur Folge und das Metall ist stark reflektierend.

2.3.4. Matrizenoptik

Mit Hilfe der Transfermatrixmethode können die optischen Eigenschaften eines Systems aus $n + 1$ Schichten aus experimentellen Daten bestimmt werden, falls für die übrigen n Schichten alle Merkmale bekannt sind [46]. Die hier vorgestellte Herleitung stammt aus der Habilitationsschrift von Prof. Pimenov [47].

Betrachten wir das Gleichgewicht der elektrischen Felder an der Grenzfläche 1 auf

Abb. 2.11. Das Gleichgewicht der elektrischen Felder E ist durch

$$\begin{aligned} E_1^+ &= t_{01}E_0^+ + r_{10}E_1^- \\ E_0^- &= t_{10}E_1^- + r_{01}E_0^+ \end{aligned} \quad (2.30)$$

gegeben. Von jeder Seite aus wird die Strahlung reflektiert und transmittiert. Es ist zu beachten, dass die Transmissions- und Reflektionskoeffizienten richtungsabhängig sind und deshalb eine unterschiedliche Indizierung tragen. Beide Koeffizienten werden durch die Fresnelschen Formeln [43, 44] beschrieben. Das Ergebnis der vollständigen Herleitung befindet sich im Anhang auf Seite 111. Betrachtet man nur den senkrechten Einfall, so vereinfachen sich die Koeffizienten zu

$$r_{ab}(\omega) = \frac{\frac{\hat{n}_a(\omega)}{\hat{\mu}_a(\omega)} - \frac{\hat{n}_b(\omega)}{\hat{\mu}_b(\omega)}}{\frac{\hat{n}_a(\omega)}{\hat{\mu}_a(\omega)} + \frac{\hat{n}_b(\omega)}{\hat{\mu}_b(\omega)}} \quad (2.31) \quad t_{ab}(\omega) = \frac{2\frac{\hat{n}_a(\omega)}{\hat{\mu}_a(\omega)}}{\frac{\hat{n}_a(\omega)}{\hat{\mu}_a(\omega)} + \frac{\hat{n}_b(\omega)}{\hat{\mu}_b(\omega)}} \quad (2.32)$$

und die Unterscheidung zwischen den Polarisationen verschwindet. Innerhalb eines homogenen Mediums zwischen den Grenzflächen 1 und 2 wird Strahlung entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz aus Gleichung (2.20)

$$\begin{aligned} E_2^+ &= E_1^+ e^{i d_{12} \hat{n}_{12} \omega / c_0} \\ E_1^- &= E_2^- e^{i d_{12} \hat{n}_{12} \omega / c_0} \end{aligned} \quad (2.33)$$

absorbiert. Um den Intensitätsabfall und die Phasenverschiebung zu berechnen, wird die Dicke d_{12} , der komplexe Brechungsindex \hat{n}_{12} und die Kreisfrequenz ω der Welle benötigt.

Bevor wir zur eigentlichen Matrizenoptik kommen, benötigen wir noch eine Beziehung zur Richtungsabhängigkeit der Transmissionskoeffizienten. Betrachtet man den Energiefluss $a \rightarrow b$ durch die Grenzfläche, so ergibt sich

$$\begin{aligned} 1 &= T_{ab} + R_{ab} \\ &= \frac{\hat{n}_b \cos \beta}{\hat{n}_a \cos \alpha} t_{ab}^2 + r_{ab}^2 \\ &= t_{ab} t_{ba} - r_{ab} r_{ba}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Es wird definiert, dass die folgende Darstellung

$$\begin{pmatrix} E_2^+ \\ E_2^- \end{pmatrix} = \mathcal{T}_{1 \rightarrow 2} \begin{pmatrix} E_1^+ \\ E_1^- \end{pmatrix} \quad (2.35) \quad \begin{pmatrix} E_1^+ \\ E_1^- \end{pmatrix} = \mathcal{R}_{0 \rightarrow 1} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

die Transformationen mittels Transfermatrizen durchführt. Die Gleichungen (2.33) und (2.30) lassen sich nun mit Hilfe von (2.34) in Matrixschreibweise der Form (2.35)

2. Grundlagen

und (2.36) umformulieren. Die Transmissions- und Reflektionsmatrizen ergeben sich somit zu

$$\mathcal{T}_{a \rightarrow b} = \mathcal{T}_{ba} = \begin{pmatrix} e^{i d_{ab} \hat{n}_{ab} \omega / c_0} & 0 \\ 0 & e^{-i d_{ab} \hat{n}_{ab} \omega / c_0} \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

$$\mathcal{R}_{a \rightarrow b} = \frac{1}{t_{ba}} \mathcal{R}_{ba} = \frac{1}{t_{ba}} \begin{pmatrix} 1 & r_{ba} \\ r_{ba} & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.38)$$

Diese Schreibweise verknüpft auf bequeme Art und Weise die komplizierten Beziehungen an den Grenzflächen und innerhalb des Mediums. Es ist zu beachten, dass als einzige Bedingung nur senkrechter Einfall angenommen wurde. Die Umkehrung der Indizes in (2.37) und (2.38) folgt direkt aus den Definitionen (2.35), (2.36) und der Energieerhaltungsgleichung (2.34). Beide Gleichungen (2.37) und (2.38) beschreiben das Transmissions- und Reflektionsverhalten an einer Grenzfläche. Wendet man das Verfahren auf zwei Grenzflächen an, so erhält man schließlich die optische Matrix für das Einlagensystem:

$$\begin{pmatrix} E_3^+ \\ E_3^- \end{pmatrix} = \mathcal{M}_1 \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{32} t_{10}} \mathcal{R}_{32} \mathcal{T}_{21} \mathcal{R}_{10} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

Diese Matrixgleichung bestimmt die Transmission und Reflektion des gesamten Systems. Für eine einfachere Schreibweise werden die Determinanten der optischen Matrizen benötigt. Die Determinante der Transmissionsmatrix ergibt mit

$$\det(\mathcal{T}_{a \rightarrow b}) = \det(\mathcal{T}_{ba}) = e^{i d_{ab} \hat{n}_{ab} \omega / c_0} e^{-i d_{ab} \hat{n}_{ab} \omega / c_0} - 0 = 1 \quad (2.40)$$

immer 1, während die Determinante der Reflektionsmatrix sich auf

$$\det(\mathcal{R}_{a \rightarrow b}) = \det\left(\frac{1}{t_{ba}} \mathcal{R}_{ba}\right) = \left(\frac{1}{t_{ba}}\right)^2 \underbrace{(1 - r_{ba}^2)}_{t_{ab} \cdot t_{ba}} = \frac{t_{ab}}{t_{ba}} = \frac{\hat{n}_a}{\hat{n}_b}, \quad (2.41)$$

nämlich das Verhältnis der Brechungsindizes reduziert. Die Determinante der gesamten optischen Matrix ergibt sich aus den Teildeterminanten zu

$$\begin{aligned} \det(\mathcal{M}_1) &= \det\left(\frac{1}{t_{32} t_{10}} \mathcal{R}_{32} \mathcal{T}_{21} \mathcal{R}_{10}\right) \\ &= \underbrace{\det\left(\frac{1}{t_{32}} \mathcal{R}_{32}\right)}_{=\frac{\hat{n}_{\text{Probe}}}{\hat{n}_{\text{f}}}} \cdot \underbrace{\det(\mathcal{T}_{21})}_{=1} \cdot \underbrace{\det\left(\frac{1}{t_{10}} \mathcal{R}_{10}\right)}_{=\frac{\hat{n}_{\text{i}}}{\hat{n}_{\text{Probe}}}} = \frac{\hat{n}_{\text{i}}}{\hat{n}_{\text{f}}} \end{aligned} \quad (2.42)$$

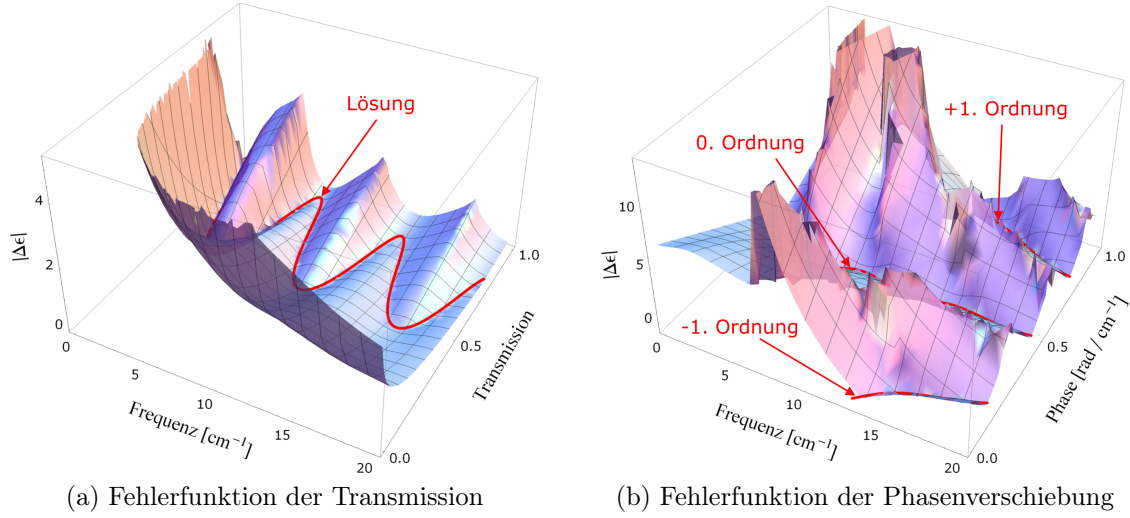


Abbildung 2.12.: (a) Fehlerfunktion der Transmission unter Beibehaltung der 0. Ordnung der Phase für die Beispielfunktion $\hat{\epsilon}(\omega) = 6 + 0,1i$. Die Lösung der Beispielfunktion für eine Dicke von 0,3mm wurde als rote Linie dem Schaubild hinzugefügt. Das numerische Verfahren startet von einem beliebigen Punkt, und läuft entlang des vierdimensionalen Gradienten ($\epsilon_1, \epsilon_2, \mu_1, \mu_2$) auf dem Fehlergebirge zur tatsächlichen Lösung. (b) Fehlerfunktion der Phasenverschiebung für die in (a) gezeigte Lösung. Im Gegensatz zur Transmission existieren mehrere Lösungen, jedoch ist nur die 0. Ordnung von Belang. Die anderen Ordnungen sind keine reine mathematische Spielerei und können mit einem BWO-System gemessen werden (siehe Phasenmessung in Abschnitt 2.2.2). Beide Schaubilder wurden mit Gleichung (2.44) berechnet.

und hängt nur vom Anfangs- und Endbrechungsindex der Medien um die Probe herum ab. Man misst üblicherweise durch das gleiche Anfangs- und Endmedium, und insbesondere für Luft gilt $n \approx 1 + 0i$. Durch Umformen von (2.39) erhält man schließlich für das gesamte System sowohl den Reflektionskoeffizient,

$$r = \frac{E_0^-}{E_0^+} = -\frac{\mathcal{M}_{(2,1)}}{\mathcal{M}_{(2,2)}}, \quad (2.43)$$

als auch dessen Transmissionskoeffizient

$$t = \frac{E_3^+}{E_0^+} = \mathcal{M}_{(1,1)} - \frac{\mathcal{M}_{(1,2)}\mathcal{M}_{(2,1)}}{\mathcal{M}_{(2,2)}} = \frac{\det(\mathcal{M}_1)}{\mathcal{M}_{(2,2)}} \xrightarrow{n_i=n_f} \frac{1}{\mathcal{M}_{(2,2)}}. \quad (2.44)$$

Um nun die optischen Eigenschaften aus dem Experiment zu bestimmen, muss die entsprechende Matrix gefunden werden mit der (2.43) und (2.44) erfüllt werden. Dies geschieht numerisch mit einem iterativen Verfahren, ähnlich dem Newton-

2. Grundlagen

Verfahren im Mehrdimensionalen. In Abb. 2.12 ist der Lösungsraum eines einlagigen Beispielsystems dargestellt. Das numerische Verfahren verwendet den Gradienten im Fehlergebirge, um zur tatsächlichen Lösung zu gelangen. Falls experimentell nur Transmissionsdaten vorliegen, so wird angenommen das $\hat{\mu} = 1 + 0i$ ist, damit die optische Matrix eindeutig lösbar bleibt. Für einen Supraleiter ist die Annahme $\hat{\mu} = 1 + 0i$ gerechtfertigt, da die magnetische Suszeptibilität $\hat{\chi}_m = \hat{\mu} - 1$ rasch mit der Frequenz abfällt [48].

Das hier vorgestellte Verfahren eignet sich, um mehrlagige Systeme zu lösen. Die optische Matrix speziell für das zweilagige System lautet

$$\begin{pmatrix} E_5^+ \\ E_5^- \end{pmatrix} = \mathcal{M}_2 \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \underbrace{\frac{1}{t_{54}t_{32}} \mathcal{R}_{54} \mathcal{T}_{43} \mathcal{R}_{32}}_{\text{unbekannt}} \underbrace{\frac{1}{t_{10}} \mathcal{T}_{21} \mathcal{R}_{10}}_{\text{bekannt}} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

und lässt sich lösen, wenn die Eigenschaften für eine Schicht bekannt sind. Für das zweilagige System (2.45) lässt sich zeigen, dass die komplexen Transmissionskoeffizienten $t_{0 \rightarrow 5} = E_5^+ / E_0^+$ (mit $E_5^- = 0$) und $t_{5 \rightarrow 0} = E_5^- / E_0^-$ (mit $E_0^+ = 0$) identisch sind. Dem Transmissionsverhalten ist es somit egal, welchen Weg das Licht nimmt. Für die Reflektion gilt diese Symmetrie nicht.

In Messungen mit dem Zeitbereichspektrometer ist die Formel (2.45) nicht mehr gültig, da keine Mehrfachreflektionen im Substrat auftreten. Üblicherweise ist die Pulslänge jedoch so groß, dass der viel dünnere Film innerhalb dieser Zeit mehrfach durchlaufen werden kann. Unter der Bedingung, dass der Film mehrfach, das Substrat jedoch nur einmal durchlaufen wird lautet der Transmissionskoeffizient

$$t = \underbrace{\frac{\det(\mathcal{M}_1)}{\mathcal{M}_{(2,2)}}}_{\text{Film}} \underbrace{e^{i d_{34} \hat{n}_{34} \omega / c_0}}_{\text{Substrat}} t_{45} \quad (2.46)$$

für senkrechten Einfall. Bei der Berechnung der Determinate mit Gleichung (2.42) muss der Substratbrechungsindex zwingend mitberücksichtigt werden, da Anfangs- und Endmedium nicht identisch sind.

2.3.5. Fabry-Perot-Interferenzen

Ein störender Effekt, der bei optischen Messungen auftreten kann, sind mehrfache Reflexionen innerhalb der Probe. Streng genommen können Mehrfachreflektionen an allen Kombinationen der beteiligten optischen Baugruppen (Probe, Linsen, Kryostatenfenster, etc.) auftreten. Man nennt sie Fabry-Perot-Interferenzen, welche periodisch mit dem Frequenzabstand Δf auftreten und sich aus Probendicke d und

dessen Brechungsindex n zu

$$\Delta f = \frac{c_0}{2nd} \quad (2.47)$$

berechnen lassen [43]. Derartige Interferenzen führen zu einem scheinbaren Anstieg der Absorption. Mit der soeben vorgestellten Matrizenoptik aus Abschnitt 2.3.4 werden Mehrfachreflektionen aus den Messdaten herausgerechnet.

2.4. Optische Eigenschaften in Festkörpern

2.4.1. Drude-Modell

Das Drude-Modell ist die einfachste theoretische Beschreibung für Elektronen in einem Metall. Das Modell geht davon aus, dass sich die Elektronen wie in einem Gas frei bewegen können. Durch das angelegte elektrische Feld werden die Elektronen beschleunigt, und im Mittel nach der Zeit τ durch Streuung an Störstellen vollständig abgebremst. Der Streuung wird über den Reibungsterm $\frac{m_e}{\tau}\vec{v}$ in der Bewegungsgleichung

$$m_e\dot{\vec{v}} + \frac{m_e}{\tau}\vec{v} = -e\vec{E} \quad (2.48)$$

Rechnung getragen. Daraus lässt sich

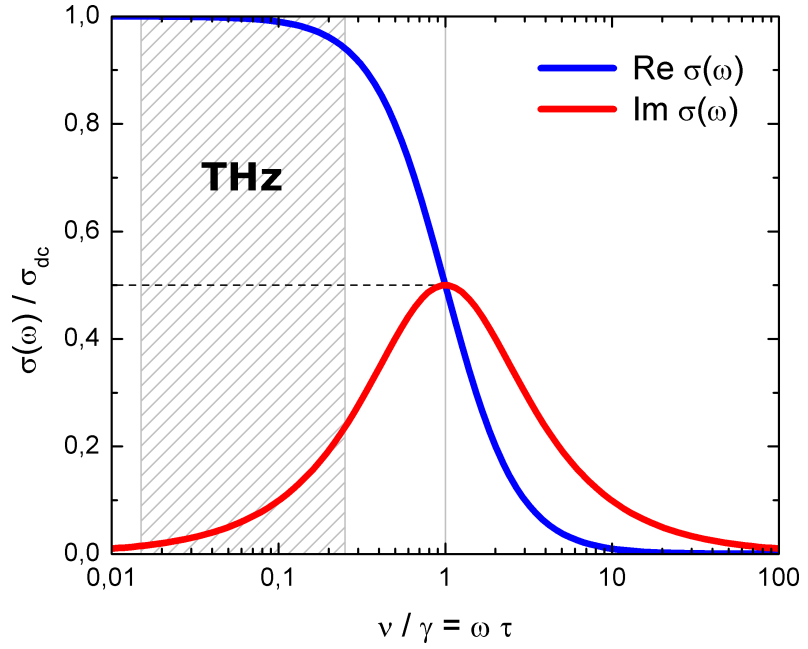
$$\vec{j} = \hat{\sigma}(\omega)\vec{E} = \frac{\sigma_{dc}}{1 - i\omega\tau}\vec{E} \quad \text{mit } \sigma_{dc} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (2.49)$$

für die komplexe optische Leitfähigkeit herleiten. In Abbildung 2.13 sind der Real- und Imaginärteil von $\hat{\sigma}(\omega)$ normiert über die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} und die mittlere Streuzeit τ aufgetragen. Die Streurrate $\gamma = 1/(2\pi\tau)$ gibt an wie häufig pro Zeiteinheit gestoßen wird und hat die Einheit einer Frequenz. Das Drude-Modell beschreibt überraschend gut die optische Leitfähigkeit vieler Metalle.

2.4.2. Optische Antwort im Zweiflüssigkeitsmodell

Im Zweiflüssigkeitsmodell werden die normal- und supraleitenden Elektronen als Gemisch aus zwei Anteilen angesehen. Die Summe der beiden Anteile $n = n_s + n_n$ ist dabei konstant und bringt die Teilchenzahlerhaltung zum Ausdruck. Die folgende Herleitung für das vereinfachte Verhalten der optischen Leitfähigkeit stammt von Tinkham [8].

Abbildung 2.13: Real- und Imaginärteil der optischen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ im Drude-Modell. Üblicherweise liegt die Streurrate γ weit oberhalb von 1 THz, und es tritt in THz-Messungen der skizzierte Fall ein. In seltenen Fällen ist die Streurrate so gering, dass ihre Auswirkung ($\sigma_1(\gamma) = \sigma_{dc}/2$) im Messbereich sichtbar wird.



Wenn die supraleitenden Elektronen durch $\tau_s \rightarrow \infty$ beschrieben werden, sehen wir an Gleichung (2.49), dass $\sigma_1(\omega)$ immer höher und schmaler wird. Im Drude-Modell ergibt sich die folgende optische Summenregel [8]

$$\int_0^{\infty} \sigma_1^{\text{Drude}}(\omega) d\omega = \frac{\pi n e^2}{2m_e} = \frac{\omega_{pl}^2}{8} \quad (2.50)$$

durch ausintegrieren. ω_{pl} ist die sogenannte Plasmafrequenz. An der Plasmafrequenz vollzieht der Realteil der Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 einen Vorzeichenwechsel, und führt so zu einem drastischen Reflektionsabfall. Metalle sind oberhalb ihrer Plasmafrequenz durchsichtig, da die Elektronen den schnellen Bewegungen nicht mehr folgen können.

Damit die Anzahl der Elektronen erhalten bleibt, muss die Fläche des Integrals (2.50) konstant bleiben und wird für $\tau_s \rightarrow \infty$ schließlich zum δ -Peak. Bildet man für σ_2 den Grenzwert $\tau_s \rightarrow \infty$, erhält man $\lim_{\tau_s \rightarrow \infty} \sigma_2(\omega) = \frac{n_s e^2}{m_e \omega}$. Unterhalb der Energielücke sind die Frequenzen irgendwann so niedrig, dass $\omega\tau_n \ll 1$ angenommen werden kann. Im Zweiflüssigkeitsmodell ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned} \sigma_1(\omega) &= \frac{\pi n_s e^2}{2m_e} \delta_+(\omega) + \frac{n_n e^2 \tau_n}{m_e}, \\ \sigma_2(\omega) &= \frac{n_s e^2}{m_e \omega}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Der Index an $\delta_+(\omega)$ wird bei der optischen Summenregel gerne vergessen⁶ und entspricht einem infinitesimalen Schritt zu positiven Frequenzen [49] und verhindert damit eine mathematisch notwendige Division durch 2. Aus der Näherung (2.51) erhält man bereits die wichtige qualitative Aussage, dass es für $\omega \neq 0$ Absorption ($\sigma_1(\omega) > 0$) durch normalleitende Elektronen gibt. Ebenfalls wird der Anstieg in $\sigma_2(\omega) \propto n_s/\omega$ richtig vorhergesagt. Aus dem Ausdruck für $\sigma_2(\omega)$ und der Definition für die Londonsche Eindringtiefe in den London-Gleichungen [4] erhält man

$$\lambda_L \equiv \sqrt{\frac{mc_0^2}{4\pi n_s e^2}} = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi\omega\sigma_2(\omega)}} \quad (2.52)$$

aus dem Vorfaktor der $1/\omega$ -Divergenz von $\sigma_2(\omega)$. Mit dem Zweiflüssigkeitsmodell kann man die optische Leitfähigkeit niederfrequenter Optikexperimente entsprechend gut beschreiben.

Ebenso wie im Normalzustand $\omega_{\text{pl}, N}$ hat auch das supraleitende Kondensat eine Plasmafrequenz $\omega_{\text{pl}, S}$. Über die Beziehung $\omega_{\text{pl}, S} = c_0/\lambda_L$ gibt es eine einfache Verbindung mit der Londonschen Eindringtiefe λ_L . Durch den Vergleich beider Plasmafrequenzen gelingt es, über die Proportionalität $\omega_{\text{pl}, S} \propto \sqrt{n_s}$, die Dichte der Cooper-Paare grob abzuschätzen.

2.4.3. Optische Antwort in der BCS-Theorie

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der supraleitenden Elektronen auf die optische Leitfähigkeit diskutiert. Mittels Transmissionsspektroskopie wird die Absorption im Film gemessen. Die optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$ definiert als [8, 29, 44]

$$\vec{j}(\omega) = \hat{\sigma}(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (2.53)$$

beschreibt die Antwort eines Stroms \vec{j} auf eine eingestrahelte elektromagnetische Welle \vec{E} mit der Frequenz ω . Die erste theoretische Grundlage zur Berechnung von $\hat{\sigma}(\omega)$ aus $\Delta(T)$ stammt von Mattis und Bardeen [50]. Sie behandelt jedoch nur den schmutzigen Grenzfall ($\hbar\gamma \gg \Delta$, engl: *dirty limit*). Inzwischen gibt es Formeln für den sauberen Grenzfall ($\hbar\gamma \ll \Delta$, engl: *clean limit*) [51] und erweiterte Modelle für beliebige Streuraten [52–54]. Eine optisch beobachtbare Antwort eines Supraleiters ist nur für $\hbar\gamma \gtrsim \Delta$ zu erwarten. Somit müssen auch einfache Modelle der optischen Leitfähigkeit quantenmechanische Streuprozesse zwingend mitberücksichtigen. Die

⁶Die Integration über $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(\omega) d\omega = 1$, jedoch ist $\int_0^{\infty} \delta(\omega) d\omega = 1/2$.

„einfachste“ Formel für die optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}$ im Rahmen der BCS-Theorie mit schwacher Kopplung stammt von Rickayzen [52]

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}(\omega, \Delta, \tau, T) = i \frac{\hbar}{\tau} \frac{\sigma_{\text{dc}}}{2\hbar\omega} \left\{ \int_{\Delta(T)}^{\infty} \left[(1 - 2f(y + \hbar\omega)) \left(\frac{g(y) - 1}{-\epsilon_1 - \epsilon_+ + i\hbar/\tau} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{g(y) + 1}{\epsilon_+ - \epsilon_1 + i\hbar/\tau} \right) - (1 - 2f(y)) \left(\frac{g(y) - 1}{\epsilon_1 + \epsilon_+ + i\hbar/\tau} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{g(y) + 1}{\epsilon_+ - \epsilon_1 + i\hbar/\tau} \right) \right] dy + \int_{\Delta(T) - \hbar\omega}^{\Delta(T)} \left[(1 - 2f(y + \hbar\omega)) \cdot \right. \right. \\ \left. \left. \cdot \left(\frac{g(y) + 1}{\epsilon_+ - \epsilon_1 + i\hbar/\tau} + \frac{g(y) - 1}{-\epsilon_+ - \epsilon_1 + i\hbar/\tau} \right) \right] dy \right\} \end{aligned} \quad (2.54)$$

und verwendet die Frequenz ω , die mittlere Streuzeit τ des Normalzustands, die Temperatur T und die Energielücke $\Delta(T)$ als frei wählbare Parameter. Für die Gleichstromleitfähigkeit gilt der bekannte Ausdruck $\sigma_{\text{dc}} = ne^2\tau/m_e$ des Drude-Modells aus Gleichung (2.49). Die verwendeten Hilfsfunktionen lauten

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \begin{cases} \text{sgn } y \sqrt{y^2 - \Delta^2(T)}, & \text{wenn } y^2 \geq \Delta^2(T) \\ -\sqrt{y^2 - \Delta^2(T)}, & \text{sonst} \end{cases} \\ \epsilon_+ &= \text{sgn}(y + \hbar\omega) \sqrt{(y + \hbar\omega)^2 - \Delta^2(T)} \\ f(E) &= \frac{1}{e^{E/k_B T} + 1} \\ g(y) &= \frac{y(y + \hbar\omega) + \Delta^2(T)}{\epsilon_1 \epsilon_+} \end{aligned} \quad (2.55)$$

mit der Fermi-Funktion $f(E)$. Die Funktion ϵ_1 ist negativ imaginär, wenn $y^2 < \Delta^2(T)$ ist [52].

Betrachten wir nun die komplexe Leitfähigkeit und das optische Verhalten in den Abb. 2.14 und 2.15 auf den Seiten 36 und 37. Für $T > T_c$ ist das Metall im Normalzustand und $\hat{\sigma}(\omega)$ wird durch das Drude-Modell beschrieben. Bei hohen Temperaturen und weit oberhalb von T_c beeinflusst Phononenstreuung $\hat{\sigma}(\omega)$. Knapp oberhalb von T_c hat die Temperatur keinen bzw. nur noch sehr geringen Einfluss auf das Verhalten von $\hat{\sigma}(\omega)$. Für $T \leq T_c$ bildet sich ein δ -Peak bei $\omega = 0$ aus. Dieser δ -Peak ist verantwortlich für den verlustfreien Stromtransport und kann durch Mikrowellenmessungen nachgewiesen werden [8]. In Folge der Abkühlung gehen immer mehr Elektronen durch Paarbildung in den supraleitenden Grundzustand über und die Energielücke $\Delta(T)$ wird entsprechend der BCS-Theorie aufgebaut. Um ein

Cooper-Paar aufzubrechen, wird die Energie $\hbar\omega \geq 2\Delta(T)$ benötigt. Die aufgebrochenen Elektronenpaare sind normalleitend und verursachen einen Anstieg in σ_1 . Dem entsprechend gehen Transmission und Reflektion für $\hbar\omega \geq 2\Delta(T)$ in Abb. 2.15 auf ihren Normalwert zurück. Für Energien $\hbar\omega < 2\Delta(T)$ findet keine Paarbrechung statt und σ_1 beschreibt die Absorption hervorgerufen durch thermisch angeregte normalleitende Elektronen. Bei der Energie $\hbar\omega = 2\Delta(T)$ ist die Absorption minimal und es bildet sich dadurch ein Transmissionsmaximum in Abb. 2.15a aus. σ_2 beschreibt für $\hbar\omega < 2\Delta(T)$ die Reaktion der Cooper-Paare auf die eingestrahlte Welle. Es bilden sich Supraströme aus, um die magnetische Komponente der eingestrahlten Welle zu verdrängen. Da $\sigma_2 \propto -\epsilon_1$ gilt, kann der Supraleiter als idealer Spiegel beschrieben werden. Obwohl der Realteil des Brechungsindex n in Abb. 2.14e fällt⁷, nimmt für Energien $\hbar\omega < 2\Delta(T)$ die Transmission ab und die Reflektion zu (siehe Abb. 2.15a, 2.15c und 2.15e). Verantwortlich hierfür ist in beiden Fällen der in Abb. 2.14f gezeigte starke Anstieg im Imaginärteils des Brechungsindex κ .

Eine der wichtigsten Vorhersagen der BCS-Theorie ist das Auftreten von Kohärenzeffekten [7]. Für Energien $\hbar\omega < \Delta(T)/2$ (weit niedriger als $2\Delta(T)$) und Temperaturen knapp unter T_c kann man quantenmechanische Kohärenzeffekte in σ_1 beobachten [15]. An diesen Stellen steigt σ_1 über den Wert im Normalzustand. Dieses Phänomen ist in der Literatur als Hebel-Slichter-Peak bekannt [55–57]. Kohärenzeffekte können mit dem Zweiflüssigkeitsmodell bei konstanter Elektronenzahl nicht beschrieben werden. Es ist bekannt, dass der Kohärenzpeak durch die Form der Energielücke im reziproken Raum beeinflusst wird [8].

Die fehlenden normalleitenden Elektronen verursachen eine Flächenreduktion in σ_1 , weil die Absorption der Welle durch normalleitende Elektronen durch σ_1 beschrieben wird. Auf den ersten Blick ist diese Flächenreduktion aus zweierlei Hinsicht paradox.

Eine Absenkung der Leitfähigkeit $\sigma_1(\omega)$ assoziiert man über $\rho(\omega) = 1/\sigma_1(\omega)$ mit einem Anstieg des spezifischen Widerstands. Diese Beziehung ist allerdings falsch! Die optische Leitfähigkeit ist eine komplexe Größe und der spezifische Widerstand ergibt sich somit zu

$$\hat{\rho}(\omega) = \rho_1(\omega) + i\rho_2(\omega) = \frac{1}{\hat{\sigma}(\omega)} = \frac{\sigma_1(\omega)}{\sigma_1^2(\omega) + \sigma_2^2(\omega)} - i \frac{\sigma_2(\omega)}{\sigma_1^2(\omega) + \sigma_2^2(\omega)} \quad (2.56)$$

aus dem Kehrwert der optischen Leitfähigkeit. In Abbildung 2.14 ist $\hat{\rho}(\omega)$ für verschiedene Temperaturen aufgetragen.

⁷Mit der Phasenverschiebung im Transmissionsmodus wird n direkt beobachtet.

2. Grundlagen

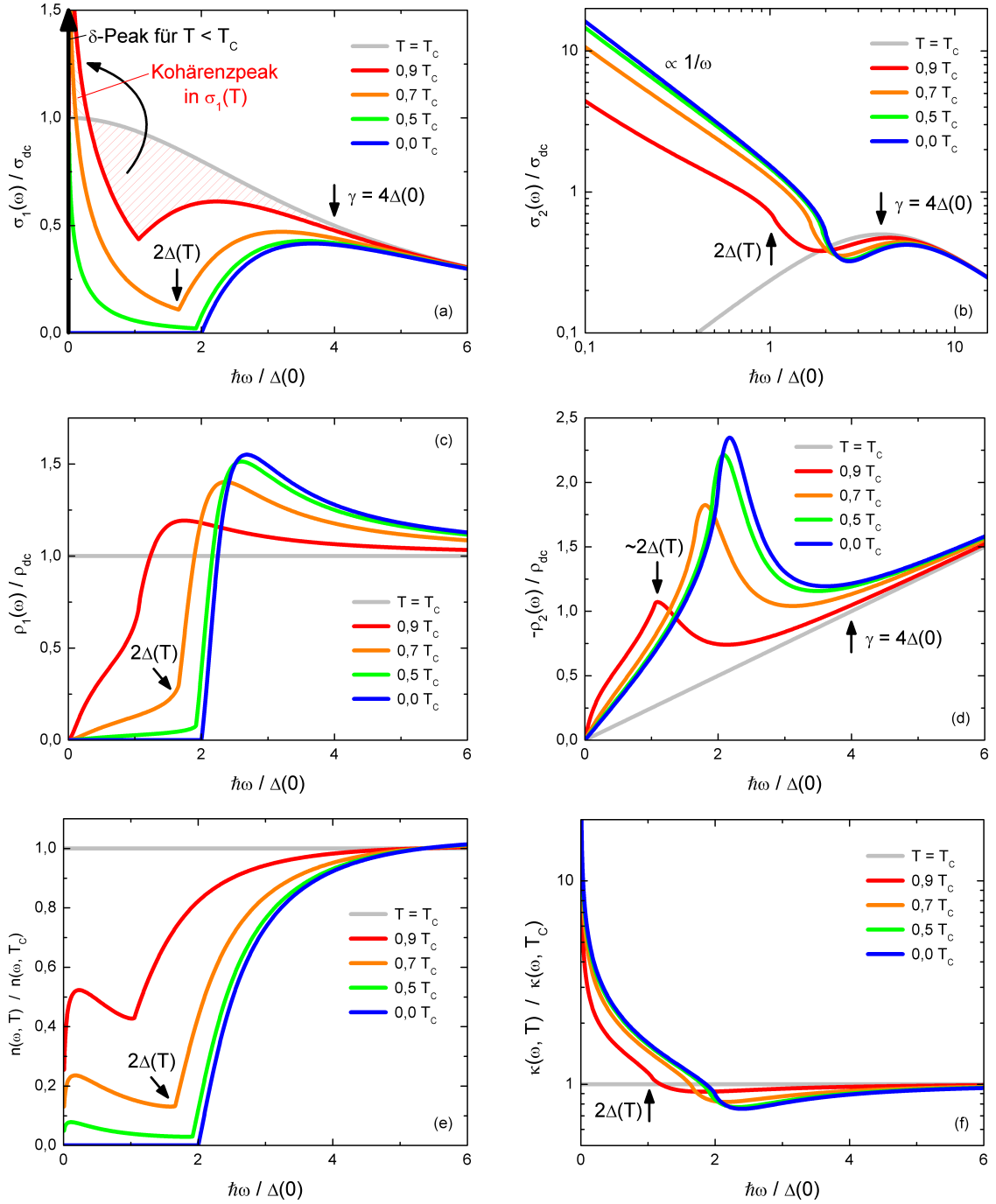


Abbildung 2.14.: (a) - (d) Normierter Real- und Imaginärteil der optischen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ und des komplexen spezifischen Widerstands $\hat{\rho}(\omega)$ entsprechend der BCS-Theorie für $\gamma = 4\Delta(0)$ und ausgewählte Temperaturen. Für $T = T_c$ wurde das Drude-Modell verwendet. (e), (f) Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex.

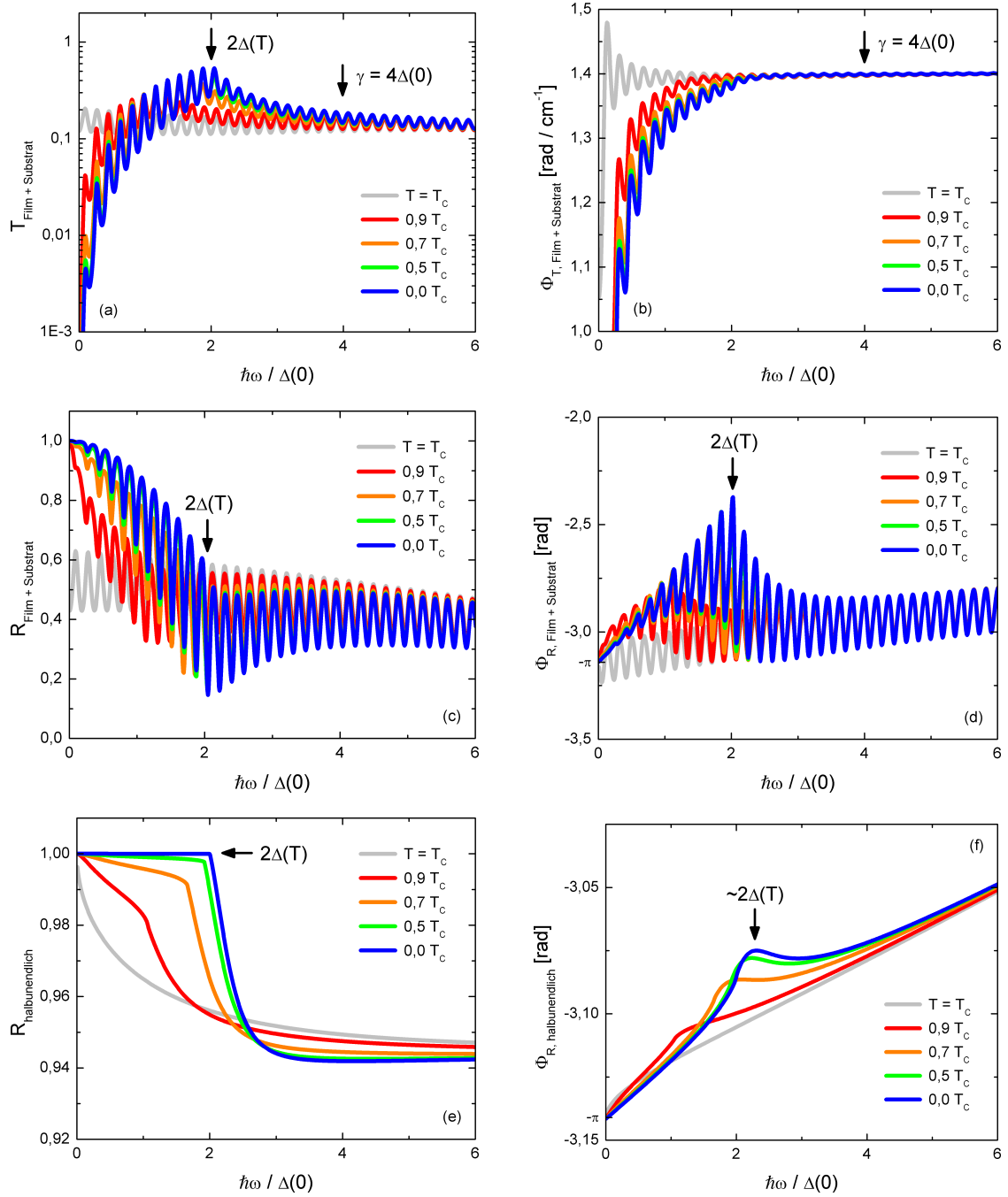


Abbildung 2.15.: (a) - (d) Exemplarisches Transmissions- und Reflektionsverhalten für einen 100 nm dicken Supraleiterfilm mit $\sigma_{\text{dc}} = 1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, $T_c = 10 \text{ K}$ und $\gamma = 4\Delta(0)$. Der Film liegt auf einem 1 mm dicken Substrat mit $\hat{\epsilon}(\omega) = 5 + 10^{-2}i$. (e), (f) Reflektionsverhalten an einem halbunendlichen Kristall mit den selben Daten, wie der Supraleiterfilm.

Des Weiteren scheint die Flächenreduktion paradox, da sie die in Gleichung (2.50) genannte Summenregel,

$$\int_0^{\infty} \sigma_1(\omega) d\omega = \frac{\pi n e^2}{2m_e}, \quad (2.57)$$

verletzt. Diese Gleichung besagt, dass die von $\sigma_1(\omega)$ eingeschlossene Fläche proportional zur Anzahl aller Elektronen ist. Natürlich sind die Elektronen im supraleitenden Zustand nicht verloren gegangen. Die vermisste $\sigma_1(\omega)$ -Fläche wandert in den δ -Peak bei $\omega = 0$ (siehe schraffierte Fläche in Abb. 2.14a). Dass die $\sigma_1(\omega)$ -Fläche tatsächlich in den δ -Peak wandert lässt sich durch eine Kramers-Kronig-Transformation [8] von $\sigma_2(\omega)$ zeigen. Die Kramers-Kronig-Transformation eines δ -Peak ergibt eine $1/\omega$ -Divergenz und umgekehrt [8].

Unterhalb von $2\Delta(T)$ ist $\sigma_2(\omega)$ proportional zu $1/\omega$. Dieser Anstieg hat dramatische Folgen für den Imaginärteil des Brechungsindex, welcher durch die Divergenz stark ansteigt und dadurch eine hohe Reflektivität verursacht. Aus dem Vorfaktor der $1/\omega$ -Divergenz lässt sich die Eindringtiefe entsprechend Gleichung (2.52) leicht berechnen [8]. Nur für niedrige Temperaturen und Frequenzen, wenn normalleitende Elektronen σ_2 nicht beeinflussen, geht λ in λ_L aus Gleichung (2.52) über.

In Abb. 2.15 sind die Auswirkungen der BCS-Theorie aus Abb. 2.14 auf optisch messbare Größen umgerechnet worden. In dieser Arbeit werden überwiegend Transmissionsspektren (Abb. 2.15a und 2.15a) vorgestellt. Die relativen Änderungen sind in Transmissionsmessungen deutlich größer als in Reflektionsmessungen. Alle Rechnungen wurden exemplarisch für einen 100 nm dicken Supraleiterfilm auf einem 1 mm dicken Substrat mit $\hat{\epsilon}(\omega) = 5 + 10^{-2}i$ durchgeführt. Die Oszillationen in den Abb. 2.15a bis 2.15d werden durch Mehrfachreflektionen im Substrat verursacht. Im Normalzustand wird die optische Leitfähigkeit durch das Drude-Modell mit $\sigma_{dc} = 1000$ nm und $\gamma = 4\Delta(0)$ beschrieben. Die kritische Temperatur beträgt 10 K. Unterhalb dieser Temperatur führen Cooper-Paare zu einem Transmissionsmaximum (Abb. 2.15a) an der Frequenz $\hbar\omega = 2\Delta(T)$, und der Meissner-Effekt führt zu einem Absinken der Phase (Abb. 2.15b). Aus der Phaseninformation kann nicht bzw. nur sehr grob auf den Wert der Energielücke geschlossen werden. In den Abb. 2.15c bis 2.15f ist die Reflektivität der Probe mit Substrat und die Reflektivität eines Volumenkristalls des Supraleiterfilms gezeigt. Die Energielücke äußert sich in beiden Fällen als Reflektionsanstieg bei $\hbar\omega = 2\Delta(T)$. Ein Supraleiter ist für Strahlung niedriger Frequenz ein idealer Spiegel. Die Reflektionsphase von Supraleitern ist experimentell schwer zu messen, jedoch sagt die BCS-Theorie ein Erkennungsmerkmal bei $2\Delta(T)$ voraus.

Erweiterungen

Im vorangegangenen Abschnitt [2.4.3](#) wurde die optische Antwort eines schwach gekoppelten Supraleiters mit isotroper Energielücke vorgestellt. In der Berechnung der optischen Leitfähigkeit spielen Streuprozesse eine fundamentale Rolle. Die Eliashbergtheorie erlaubt es den Einfluss der Phononen und Effekte der starken Kopplung exakt zu berechnen [[58](#), [59](#)]. In Kapitel [6](#) werden die Ergebnisse einer solchen Rechnung vorgestellt. Der Eliashbergformalismus ist mathematisch sehr anspruchsvoll und wird im Anhang in Abschnitt [A.4](#) vorgestellt. Den Formalismus um Anisotropien oder Mehrbandsupraleitung zu erweitern ist sehr kompliziert. Neben Streuprozessen spielt auch die Form der Energielücke im reziproken Raum und die Anzahl der beteiligten Bänder eine entscheidende Rolle. In den Kapiteln [3](#) und [4](#) werden diese Einflüsse auf die optische Leitfähigkeit vorgestellt. Um diese Berechnungen durchführen zu können, müssen die anisotropen $s + d$ -Wellengleichungen des BCS-Formalismus (siehe Abschnitt [A.3](#)) gelöst werden.

3. Mehrbandsupraleitung in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$

Wenn Sie ein Problem haben,
das Sie nicht lösen können,
dann suchen Sie sich doch
einfach ein neues.

(unbekannt)

3.1. Überblick über Borkarbide

$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gehört zur Familie der Borkarbide. Diese Stoffgruppe besteht aus vier Elementen, dessen chemische Struktur durch $RT_2\text{B}_2\text{C}$ beschrieben wird, wobei R ein Element der Seltenen Erden und T ein Übergangsmetall ist. Mitte der 1990er Jahre wurde in den Borkarbidern die Supraleitung zeitgleich von zwei Arbeitsgruppen entdeckt [62, 63]. Neben den unmagnetischen Borkarbidern $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c = 16,6 \text{ K}$) und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($T_c = 15,6 \text{ K}$) mit den höchsten kritischen Temperaturen tritt Supraleitung auch für andere Selten-Erd-Verbindungen auf [62]. Zum Beispiel treten für $R = \text{Dy, Ho, Er}$ oder Tm Koexistenzbereiche von Supraleitung mit kommensuralem Antiferromagnetismus, Spin-Dichte-Welle bzw. schwachem Ferromagnetismus auf [64]. In den magnetischen Borkarbidern mit $R = \text{Pr, Nd, Gd}$ oder Tb wird die Supraleitung vollständig unterdrückt [65]. Eine gewisse Sonderstellung nimmt die Dotierung mit Yb ein, da hier Schwere-Fermion-Supraleitung realisiert wird [66].

In dieser Arbeit werden spektroskopische Messungen an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ vorgestellt. Die Kristallstruktur von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist in Abb. 3.1a dargestellt. Die Einheitszelle ist tetragonal und gehört zur Symmetriegruppe $I4/mmm$. Für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wird die Größe der Einheitszelle zu $a = (3,4639 \pm 0,0001) \text{ \AA}$ und $c = (10,6313 \pm 0,0004) \text{ \AA}$ angegeben [60]. In Abb. 3.1b ist die komplizierte Form der Fermifläche zu sehen, welche aus Bandstrukturechnungen berechnet worden ist [61, 67, 68]. Die Form der Fermifläche wurde mittels de Haas-van Alphen [61], Positronen-Annihilationsstrahlungs- [69] und ARPES-Messungen (engl: *angle-resolved photo-emission spectroscopy*) [70] experimentell bestätigt. Drei elektronenartige Bänder schneiden die Fermikante [61,

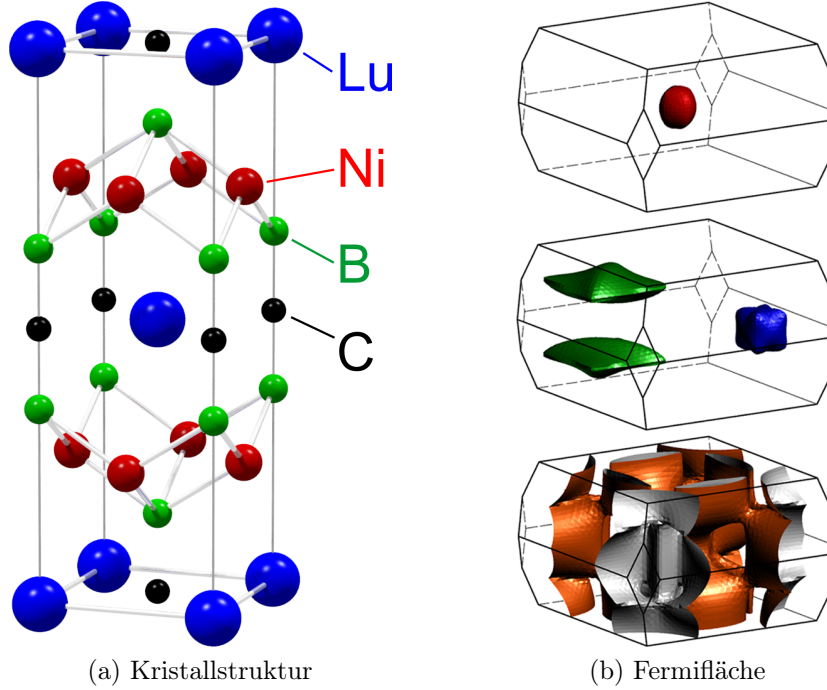


Abbildung 3.1.: (a) Kristallstruktur von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [60]. (b) Die Fermifläche kann mit Bandstrukturechnungen aus der Kristallstruktur berechnet werden [61].

[68]. Die kugelförmige Fermifläche (siehe Abb. 3.1b, oben) weist nur eine geringe Zustandsdichte auf und spielt für die Supraleitung nur eine untergeordnete Rolle. Für die magnetischen Borkarbide spielt die kissenförmige Fermifläche eine besondere Rolle. Diese kissenförmige Fermifläche liefert 70 % der gesamten Zustandsdichte und wird aus Ni $3d_{x^2-y^2}$ - und Ni $3d_{xy}$ -Zuständen gebildet. Aus Bandstrukturechnungen ist bekannt, dass die magnetischen Momente der Seltenen Erden die kissenförmige Fermifläche nicht beeinflussen [61, 71]. Somit kann die Supraleitung in den magnetischen Borkarbiden auch unter Bildung einer magnetischen Ordnung bestehen. Die kissenförmige Fermifläche wird somit für die beobachtete Koexistenz zwischen Supraleitung und Magnetismus verantwortlich gemacht [61].

Durch den Isotopeneffekt lässt sich experimentell verifizieren, ob eine Elektron-Phonon-Kopplung für die Supraleitung verantwortlich ist. Der Isotopeneffekt konnte für Bor an den unmagnetischen Borkarbiden $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ nachgewiesen werden [72, 73]. Unterschiedliche Kohlenstoffisotope hatten dagegen keinen Einfluss auf die kritische Temperatur [72]. Neben der Art des Kopplungsmechanismus ist die Symmetrie der Energielücke von besonderem Interesse. In ersten Messungen wurde in Übereinstimmung mit der BCS-Theorie eine s -Wellensymmetrie gefunden [64, 74–76]. In späteren Messungen wurden jedoch Abweichungen gefunden.

Die thermische Leitfähigkeit variiert als Funktion des Winkels periodisch in der *ab*-Ebene und ist minimal entlang der [100]- und [010]-Achsen [77]. Izawa *et al.* kommen zu dem Schluss, dass punktförmige Knoten in [100]- und [010]-Richtung das beobachtete Verhalten zwanglos erklären. Alternativ wäre eine extreme Anisotropie mit $\Delta_{\max}/\Delta_{\min} > 100$ denkbar [77]. Die magnetische Feldabhängigkeit der elektronischen thermischen Leitfähigkeit weist ebenfalls einen sehr starken Anstieg auf, der möglicherweise durch Nullstellen verursacht wird [78]. Ein prinzipiell ähnliches Verhalten wird auch in der spezifischen Wärme [79] und in Ultraschallmessungen [80] beobachtet. Eine Anisotropie jedoch ohne Nullstellen in der Energielücke wird in zahlreichen Publikationen beschrieben [81–85]. Die berichtete Anisotropie $\Delta_{\max}/\Delta_{\min}$ variiert je nach Publikation sehr stark.

Eine Möglichkeit das von verschiedenen Arbeitsgruppen berichtete Verhalten unter einen Hut zu bringen, ist die von Maki *et al.* vorgeschlagene *s* + *g*-Hybridisierung [82, 86–88]. Die aufmodulierte *g*-Wellenfunktion sorgt für die punktförmige Nullstelle der Energielücke. Im Rahmen der *s* + *g*-Hybridisierung kann die Nullstelle in der Energielücke über Streuung an Verunreinigungen quasi abgeschaltet werden [87, 88]. Dies bedeutet somit, dass nur der saubere unmagnetische Borkarbid-supraleiter Nullstellen in der Energielücke aufweist, während Streuung an Verunreinigungen zu einer nicht verschwindenden Energielücke führt [87]. Die *s* + *g*-Hybridisierung ist sehr exotisch und ihr physikalischer Ursprung wird in der Literatur diskutiert [89]. Von H. Kontani stammt der Vorschlag, die punktförmigen Knoten in der Energielücke über antiferromagnetische Fluktuationen zu erklären, die mittels Fermiflächen-Nesting miteinander verbunden sind [90].

Neben der Frage welche Symmetrie die Energielücke aufweist und ob Nullstellen auftreten, ist von besonderem Interesse, wieviele Bänder an der Supraleitung teilnehmen. Aufgrund der hohen Anzahl ist eine solche Annahme durchaus berechtigt. Der erste experimentelle Hinweis auf Mehrbandsupraleitung wurde von Shulgina *et al.* in der positiven Krümmung der Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes $B_{c2}(T)$ nahe T_c gefunden [91]. In vielen weiteren Experimenten wurde die Mehrbandsupraleitung später bestätigt [83, 84, 89, 92–95]. In Punktkontaktspektroskopiemessungen wurden zwei Energielücken unterschiedlicher Größe beobachtet. Die angegebene Größe variiert je nach Publikation sehr stark für beide Energielücken: $\Delta_1 = 0,25 \text{ meV} \dots 1,5 \text{ meV}$ und $\Delta_2 = 1,7 \text{ meV} \dots 2,3 \text{ meV}$ [82, 83, 89, 93, 94]. Teilweise wurde auch anisotrope Zweibandsupraleitung beobachtet [84, 92]. Interessanterweise gelang es mit Neutronenstreuung zwei Energielücken aufzulösen [95]. Durch die Form der beobachteten Phononenpeaks konnten die Energielücken $\Delta_1 = 2,05 \text{ meV}$ und $\Delta_2 = 2,9 \text{ meV}$ bestimmt werden [95].

Ein nicht zu vernachlässigender Effekt stellt die Wahl des verwendeten Modells dar. Huang *et al.* haben die spezifische Wärme von $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit vier verschiedenen Modellen analysiert [93]. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass das

Zweibandmodell die Messergebnisse am besten erklärt [93]. Jedoch schneiden auch alternative Modelle, wie die $s+g$ -Wellensymmetrie erstaunlich gut ab. Shulga *et al.* weisen in ihrer vielzitierten Publikation sogar explizit darauf hin, dass der Begriff des Zweibandmodells nicht allzu wörtlich genommen werden darf [91]:

Note that the term “two band” should not be taken too literally. Within the Eliashberg theory, a single anisotropic band model is equivalent to an isotropic multiband model more suitable for theoretical studies.

Um die positive Krümmung in $B_{c2}(T)$ zu erklären, werden unterschiedliche Fermigeschwindigkeiten der beteiligten Elektronen benötigt. Laut den Autoren ist das verwendete isotrope Zweibandmodell im Eliashbergformalismus äquivalent zu einem anisotropen Einbandmodell. Manalo *et al.* konnten später zeigen, dass ein anisotropes Einbandmodell im Eliashbergformalismus, die positive Krümmung in $B_{c2}(T)$ tatsächlich erklären vermag [96]. Dies zeigt eindrucksvoll, dass eine korrekte Interpretation nicht immer einfach ist.

In der Literatur wurden nur wenige optische Messungen an den unmagnetischen Borkarbidpubliziert [76, 97–102]. Widder *et al.* berichten über Reflektionsmessungen von 10 meV bis 50 eV an polykristallinem $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei Raumtemperatur [97]. Aus den Reflektionsmessungen wurde der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter zu $\lambda_{\text{tr}} = 1,2 \pm 0,3$ bestimmt [97]. Ähnliche Messungen wurden von Kim *et al.* an $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen durchgeführt [99]. Die beobachtete Plasmafrequenz $\hbar\omega_{\text{pl}} = 3,76$ eV ist vergleichbar mit dem Wert von polykristallinem $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [97]. Mikrowellenmessungen bis hinauf zu 87 GHz wurden von Andreone *et al.* an den unmagnetischen Borkarbidpubliziert [101] und auch an $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [76] durchgeführt. Nahe T_c wurde nur in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ein Kohärenzpeak beobachtet, und die Eindringtiefe betrug $\lambda_L(0) = (275 \pm 20)$ nm. Das Temperaturverhalten von $\lambda(T)$ deutet auf eine voll ausgebildete Energielücke und somit s -Wellencharakter hin [101]. Abweichungen bei tiefen Temperaturen werden als Anisotropie gedeutet [101]. Bommeli *et al.* haben Reflektionsmessungen an polykristallinem $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen zwischen 15 cm^{-1} (450 GHz) und 12 eV ($2,9 \times 10^{15}$ Hz) vorgestellt [98]. Die supraleitende Energielücke wurde für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $2\Delta(0) = 45 \text{ cm}^{-1}$ und für $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bei $2\Delta(0) = 56 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit konnten keine Abweichungen von der BCS-Theorie gefunden werden [98]. Windt *et al.* haben Reflektionsmessungen an $\text{Lu}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen durchgeführt [102]. Anhand der Reflektionsdaten wurde die Plasmafrequenz in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ zu 3,3 eV ermittelt [102]. An den undotierten Proben konnte kein Anstieg in der Reflektion gemessen werden, da die Probe sich im sauberen Grenzfall befand. In den mit Kobalt dotierten Proben wurde die Energielücke zu $2\Delta = (24 \pm 2) \text{ cm}^{-1} = 3,9 \pm 0,4 k_B T_c$ bestimmt.

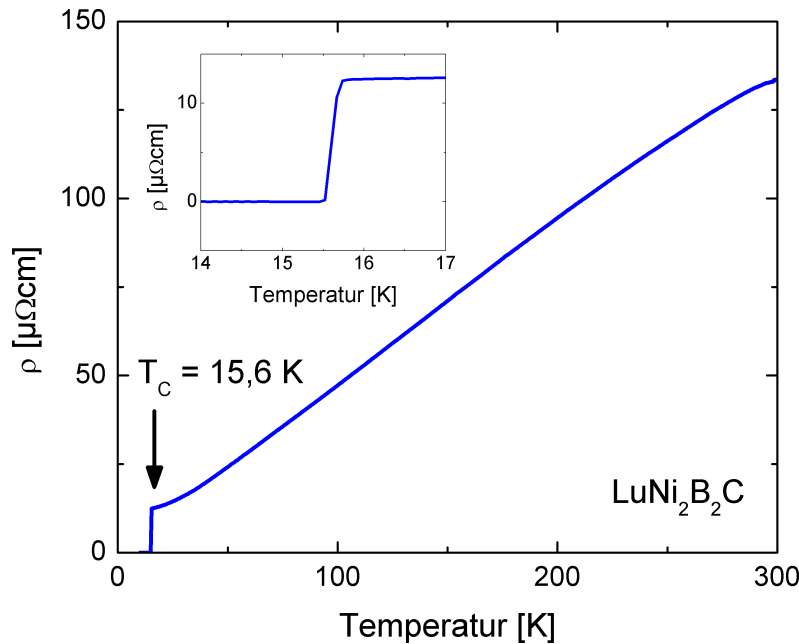


Abbildung 3.2: Spezifischer Widerstand $\rho(T)$ von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ als Funktion der Temperatur. Das eingebettete Diagramm zeigt den supraleitenden Phasenübergang stark vergrößert. Bei $T_c = 15,6 \text{ K}$ ist der Widerstand um 50 % gefallen. Die Breite des Widerstandsabfalls bei T_c beträgt 0,3 K. Das gemessene Widerstandsverhältnis beträgt $RR = 10,7$.

3.2. Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden optische Messungen an zwei $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilmen durchgeführt [103]. Die Proben wurden durch Laserstrahlverdampfung (engl: *pulsed laser deposition*) mit Hilfe eines $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Kristall hergestellt. Die Laserablation wird mit einem 248 nm KrF-Laser in einer Hochvakuumkammer durchgeführt. Mit einer Pulsenergie von 250 mJ und einer Pulsrate von 5-20 Hz wächst der Film im Schnitt um 0,005-0,01 nm pro Laserpuls [103]. Als Substrat wird (110)-orientiertes MgO verwendet, da Magnesiumoxid transparent für THz-Strahlung ist. Die Proben haben eine Größe von $10 \times 10 \text{ mm}$ und sind 1,000 mm dick. Durch Röntgenbeugung in der Bragg-Brentano-Geometrie wird die Qualität der gewachsenen Filme überprüft. Es wurde festgestellt, dass die c -Achse der $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einheitszelle senkrecht auf der Substratoberfläche steht. Mit einer Halbwertsbreite von 1° ist die Winkelabweichung sehr gering [103]. Die Dicke der beiden zur Verfügung stehenden Filme (Probe 44 und 75) ist nur relativ ungenau bekannt, und wird von Niemeier *et al.* mit $d_{\text{Film}} = 100 - 200 \text{ nm}$ angegeben. In allen Rechnungen wurde deshalb der arithmetische Mittelwert $d = 150 \text{ nm}$ verwendet.

Über vier Kontakte an der Filmoberfläche wurde mit der Vierpunktmethode [104] der spezifische Widerstand ρ als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes gemessen. In Abb. 3.2 ist das Ergebnis der Temperaturabhängigkeit im Nullfeld gezeigt. Die kritische Temperatur beider Filme (Probe 44: $T_c = 14,2 \text{ K}$, Probe

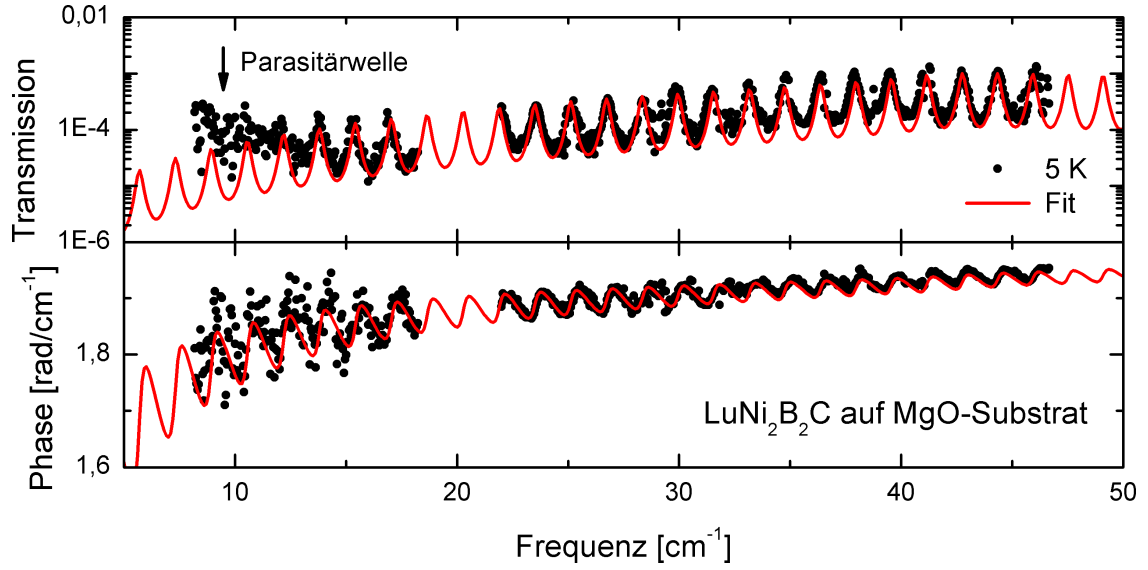


Abbildung 3.3.: Transmission und Phasenverschiebung des $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilms 44 im supraleitenden Zustand bei 5 K. Unterhalb von 15 cm^{-1} (450 GHz) nehmen parasitäre Effekte stark zu und beeinträchtigen das Messergebnis, da die Proben sehr lichtundurchlässig sind.

75: $T_c = 15,6 \text{ K}$) liegt etwas unterhalb des Wertes $T_c = 16,6 \text{ K}$ der an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen beobachtet wird [62]. Ein Widerstandsabfall um 50 % definiert die kritische Temperatur T_c . Die Breite des Widerstandsabfalls bei T_c beträgt 0,3 K. Das kritische Feld $B_{c2}(T)$ weist eine positive Krümmung nahe T_c auf [103], genauso wie es von Shulga *et al.* an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen gemessen wurde [91]. Alle Eigenschaften der zur Verfügung stehenden Proben liegen sehr nah an den optimalen Werten für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilme [103].

3.2.1. BWO-Messungen

Es wurden Transmission und Phasenverschiebung der beiden $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilme und des MgO-Substrats als Funktion der Frequenz bei ausgewählten Temperaturen gemessen. In Abb. 3.3 ist die gemessene Transmission und Phasenverschiebung des transparenteren Films (Probe 44) bei 5 K gezeigt. Die Oszillationen in beiden gemessenen Größen werden durch Mehrfachreflektionen innerhalb des Substrats verursacht. Aus den Messdaten wurde mit dem in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Verfahren die komplexe optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ berechnet. In Abb. 3.6 ist $\hat{\sigma}(\omega)$ für verschiedene Temperaturen gezeigt. Im Normalzustand werden beide Filme sehr gut durch das Drude-Modell beschrieben. Die optimalen Fitparameter für Probe 44 lauten $\sigma_{\text{dc}} = 54\,000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = 110 \text{ cm}^{-1}$ und $\sigma_{\text{dc}} = 70\,000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$,

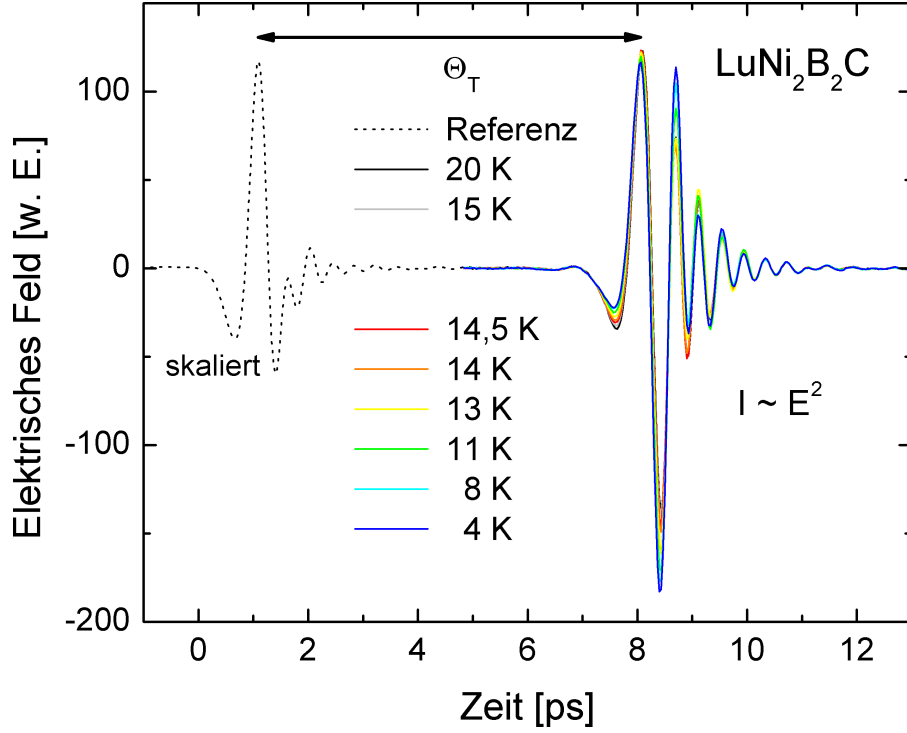


Abbildung 3.4.: Zeitlicher Verlauf des elektrischen Feldes für Referenz- und Probenpuls.

$\gamma = 75 \text{ cm}^{-1}$ für den Film 75. σ_{dc} stimmt ungefähr mit der Vierpunktmessung (Probe 75: $\sigma_{\text{dc}}^{\text{Vierpunkt}} = 78\,000 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) überein. Die Abweichung zwischen beiden Methoden liegt zwischen 10 bis 15%, ein Wert der üblicherweise auch an anderen Proben erreicht wird. Aus der Streurate ergibt sich die mittlere Streuzeit (Probe 44: $\tau = 48 \text{ fs}$, Probe 75: $\tau = 71 \text{ fs}$). Über die Formel $\nu_{\text{pl}} = \sqrt{2\sigma_{\text{dc}}\gamma}$ erhält man die Plasmafrequenz im Normalzustand (Probe 44: $\nu_{\text{pl}} = 5,66 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (2,34 eV), Probe 75: $\nu_{\text{pl}} = 5,32 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (2,2 eV)). In der Literatur wurden etwas höhere Werte zwischen 3,3 und 4,25 eV veröffentlicht [97, 98, 102]. Die Plasmafrequenz wurde aus der Bandstruktur zu 5,1 eV berechnet [105].

3.2.2. THz-Zeitbereichspektroskopie

Aus den BWO-Messungen konnte die Energielücke $2\Delta(T)$ leider nicht eindeutig bestimmt werden. Es gibt drei Gründe weshalb die Qualität der Spektren aus den BWO-Messungen nicht optimal sind:

Geringe Transmission Bereits im Normalzustand, bei 20 K, liegt das Transmissionslevel der dünnen Filme bei ungefähr 10^{-4} . Im supraleitenden Zustand

sinkt das beobachtete Transmissionslevel für niedrige Frequenzen auf bis zu 10^{-6} .

Probenhalter Die Messungen an den Borkarbidten wurden mit einem einfachen Probenhalter durchgeführt. Bei jeder Proben- und Referenzmessung, wurde der gesamte Probenhalter verschoben. Optimaler wäre es, nur die Probe zu verschieben und die Position der Apertur zwischen Proben- und Referenzmessung zu fixieren.

Kleine Kryostatenfenster Bei niedrigen Frequenzen wird der optische Pfad durch die zu kleinen Kryostatenfenster beeinflusst.

In Abschnitt 2.2.2 wurden bereits die begrenzenden Faktoren ausführlich diskutiert. Um die Frage nach dem Verlauf der Energielücke experimentell zu beantworten, wurden Messungen mit einem THz-Zeitbereichsspektrometer durchgeführt. In Abb. 3.4 ist der zeitliche Verlauf des elektrischen Feldes für Referenz- und Probenpuls gezeigt. Bei $t = 0$ beginnt der Referenzpuls durch den Probenhalter ohne aufmontierte Probe, welcher zur Darstellung herunterskaliert wurde. Dieser Referenzpuls kann nicht zur Berechnung der optischen Eigenschaften verwendet werden, da der zeitliche Abstand durch Probeneinbau, Abpumpen und Kühlen des Kryostaten zu groß ist. Referenzmessungen müssen stets zügig durchgeführt, um Schwankungen, insbesondere am Laser, zu vermeiden. Da die Probe während der gesamten Messung fest fixiert ist, findet die Referenzmessung bei 20 K statt. Die Intensität des Pulses steigt entsprechend den Maxwellgleichungen quadratisch mit dem elektrischen Feld, und somit ist die beobachtete Transmission $Tr(\omega) = E_{\text{Probe}}^2(\omega)/E_{\text{Referenz}}^2(\omega)$. Der Pulsverlauf mit einer Probe im Fokus braucht abhängig von der Dicke d und dem reellen Brechungsindex $n(\omega)$ länger, um den Detektor zu erreichen. Aus der zeitlichen Differenz definiert sich die Phasenverschiebung $\Phi_T(\omega) \propto n(\omega)d$ der Probe. Das frequenzabhängige Spektrum wird mittels Fouriertransformation aus den Pulsdaten berechnet. Das Ergebnis der Fouriertransformation ist in Abb. 3.5 auf Seite 50 gezeigt. Der Normalzustand bei 20 K bildet die Referenz. Unterhalb von T_c wird der supraleitende Zustand durch das relative Transmissionsmaximum und der Phasenverschiebung direkt beobachtet. Im Rahmen der BCS-Theorie ist das Transmissionsmaximum identisch mit der optisch beobachtbaren Energielücke $2\Delta(T)$.

Aus den gemessenen relativen Änderungen können alle Absolutwerte berechnet werden, wenn ein Startpunkt bekannt ist. Als Startpunkt dient der Normalzustand bei 20 K aus den BWO-Messungen. Gewisse Fragestellungen, wie etwa nach der Frequenzabhängigkeit der Streuraten (erweitertes Drude-Modell), können mit diesem Verfahren nicht beantwortet werden. Es existiert außerdem eine gewisse Unsicherheit bezüglich der Streuraten, da diese Werte nur aus den BWO-Messungen stammen. Um diese Fragen mit dem Zeitbereichsspektrometer experimentell beantworten

zu können, werden Absolutwerte der Transmission benötigt. Eine entsprechende Erweiterung ist für die Zukunft geplant.

Betrachten wir zunächst den elektrischen Feldverlauf in Abb. 3.4. Die gezeigten Pulse haben im Vakuum eine zeitliche Ausdehnung von etwa 4 ps. In dieser Zeit wird eine Entfernung von 1,2 mm zurückgelegt. Das gemessene THz-Signal enthält somit kein Echo eines Rückreflexes aus dem 1 mm dicken MgO-Substrat. Aus dem Drude-Modell kann der Brechungsindex des $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Films im betrachteten Frequenzbereich auf $n \approx 200$ abgeschätzt werden. Die Lichtgeschwindigkeit in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wird durch den hohen Brechungsindex auf $c_{\text{Film}} = c_0/n$ reduziert. Innerhalb von 4 ps kann der 150 nm dicke Film grob geschätzt maximal 20 Mal durchlaufen werden. Bei der Berechnung der optischen Leitfähigkeit in Abb. 3.6 wurde die Mehrfachreflexion im Film und der einmalige Durchlauf des Substrats mit Gleichung (2.46) beachtet.

Betrachten wir nun die komplexe optische Leitfähigkeit in Abb. 3.6 auf Seite 51 genauer¹. Die Linien wurden aus den Zeitbereichdaten berechnet, und stimmen sehr gut mit Fits aus den BWO-Daten überein. Die hohe Übereinstimmung beider Messmethoden zeigt deren gute Konsistenz. Es wurde ausprobiert, ob das MgO-Substrat die Berechnungen verfälschen kann. Auch eine große Variation des Substratbrechungsindex führt nicht zu merklichen Änderungen der berechneten optischen Leitfähigkeit. Unterhalb von T_c wird die Kondensation zu gepaarten Elektronen direkt beobachtet. Das Verhältnis $\sigma_1(T, \omega)/\sigma_1(T_c, \omega)$ gibt die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit an [8]. Unter stetiger Abkühlung sinkt σ_1 ab, während σ_2 stark ansteigt. Der Anstieg in σ_2 divergiert mit $1/\omega$. Die $1/\omega$ -Divergenz ist über die Kramers-Kronig-Relation mit dem Flächenverlust in σ_1 verbunden. Im direkten Vergleich mit der BCS-Theorie gibt es jedoch drei Unstimmigkeiten.

Restleitfähigkeit in σ_1 In beiden Proben verbleibt bei der niedrigsten Temperatur stets ein großer Anteil der Leitfähigkeit σ_1 . Für eine Temperatur um 5 K, entsprechend $T/T_c \approx 0,3$, sagt die BCS-Theorie eine nahezu vollständige Kondensation ($\geq 98\%$) aller Elektronen zu Cooper-Paaren voraus. Die verbleibende Restleitfähigkeit in σ_1 bedeutet also, dass nicht alle Elektronen an der Supraleitung teilnehmen. Bemerkenswert ist, dass die Probe 75 eine prozentual höhere Restleitfähigkeit aufweist, obwohl sie eine höhere kritische Übergangstemperatur hat.

Anstieg in σ_1 Für niedrige Frequenzen ($\hbar\omega < 2\Delta(T)$) steigt σ_1 für alle Temperaturen an. Im Rahmen der BCS-Theorie ist ein solcher Anstieg nur durch thermische Anregung möglich. Die thermische Anregung wird jedoch mit weiterer Abkühlung unterdrückt, und der Anstieg fällt immer schwächer aus, bis er schließlich für $T = 0$ vollständig verschwindet. In den optischen Messungen

¹Die grafische Übereinstimmung mit der Fischart *Carnegiella strigata* ist frappierend.

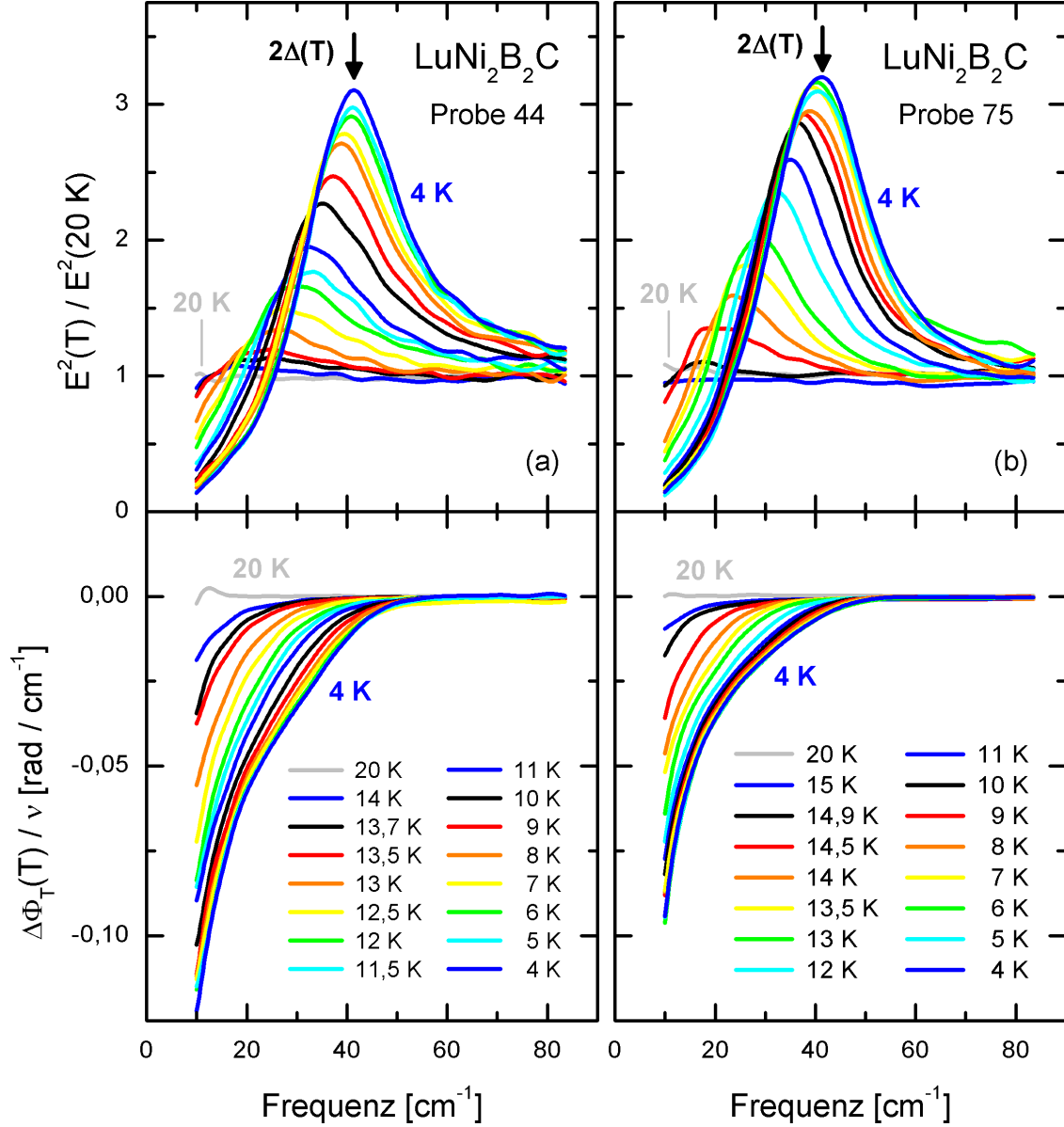


Abbildung 3.5.: (a), (b) Mit dem Zeitbereichsspektrometer gemessene relative Transmission $Tr(\omega, T) = E^2(T)/E^2(20\text{ K})$ der $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilme 44 und 75. Das Maximum in der relativen Transmission definiert die Energielücke $2\Delta(T)$. Das charakteristische Absinken der Phase im supraleitenden Zustand wird ebenfalls beobachtet. Ab 14 bzw. 15 K werden erste Anzeichen von Supraleitung gefunden, die sich zu tieferen Temperaturen hin deutlich ausbilden.

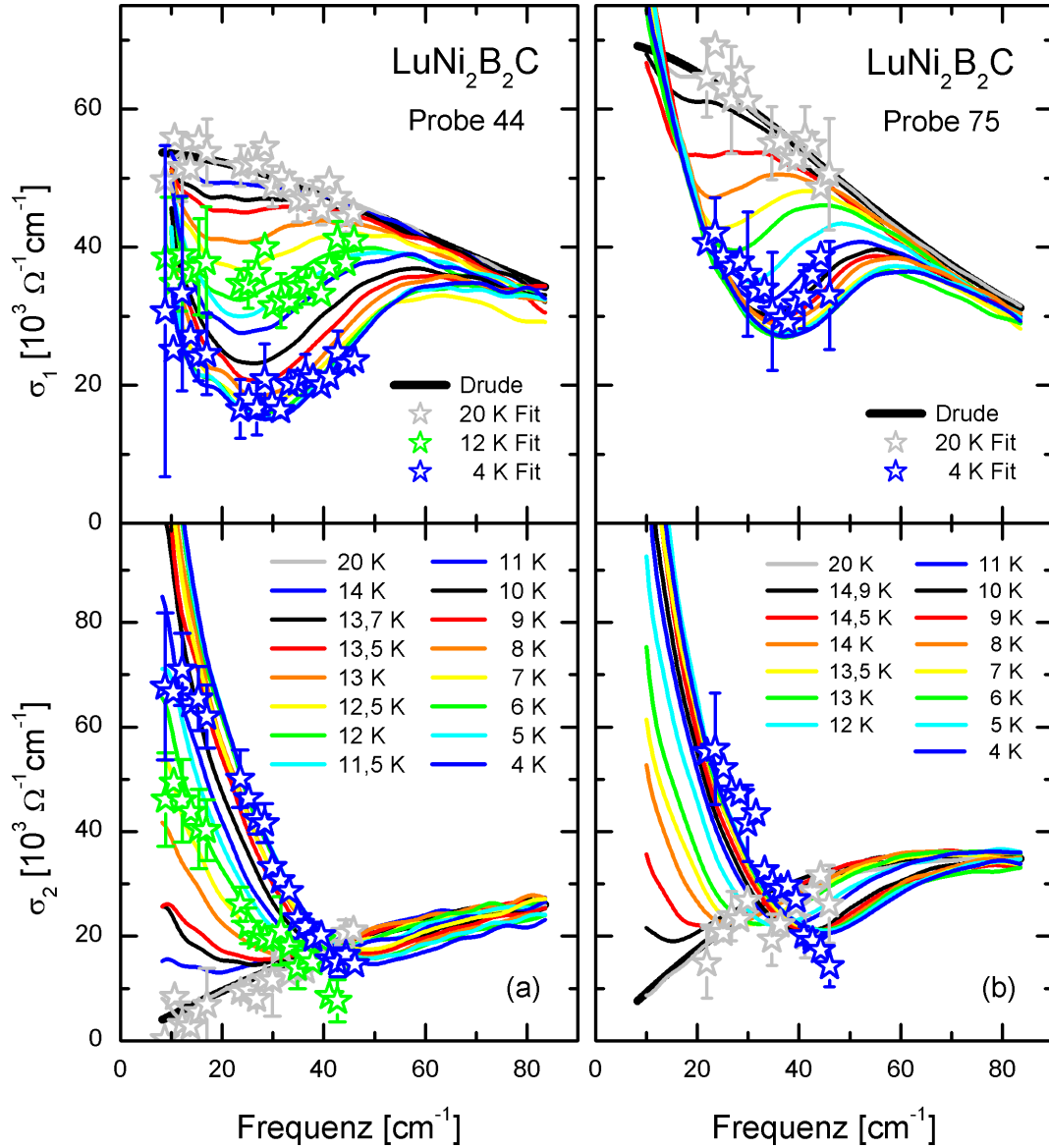


Abbildung 3.6.: (a), (b) Die komplexe optische Leitfähigkeit der $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilme 44 und 75. Die Linien wurden aus den in Abb. 3.5 gezeigten Messdaten berechnet, während die Sterne manuelle Fits der BWO-Messdaten sind. Die Messdaten beider Spektrometersysteme stimmen gut überein. Im Normalzustand werden beide Proben sehr gut durch das Drude-Modell beschrieben. Die Differenz zwischen Drude-Modell und der Zeitbereichsmessung bei 20 K definiert den zu erwartenden Fehler. Aufgrund des geringeren Transmissionslevels im Vergleich zu Probe 44 ist der Fehler in Probe 75 größer. Unterhalb von T_c wird der Meißner-Effekt durch das Absinken in σ_1 und den Anstieg in σ_2 direkt beobachtet. Probe 75 hat ein höheres T_c und weist eine größere verbleibende Restleitfähigkeit auf. In Abschnitt 3.4.1 werden mehrere Szenarien vorgestellt, die die Restleitfähigkeit erklären können.

wird jedoch genau das Gegenteil beobachtet. Insbesondere an Probe 75 ist der Sättigungseffekt sehr gut zu beobachten. Der Anstieg in σ_1 ist gleichbedeutend mit einer zusätzlichen Absorption.

Transmission vs. σ_1 In direktem Vergleich zwischen dem Realteil der optischen Leitfähigkeit (siehe Abb. 3.5) und dem Transmissionspektrum (siehe Abb. 3.6) fällt auf, dass das Transmissionsmaximum und Leitfähigkeitsminimum nicht bei der gleichen Frequenz liegen. Der Effekt tritt in beiden Proben auf, und ist in Probe 44 stark ausgeprägt.

In Abb. 3.7 ist die Frequenz der Transmissionsmaxima gegen die Temperatur aufgetragen. Der Verlauf der so ermittelten Kurve wird, bis auf Temperaturen nahe T_c , sehr gut mit dem so genannten α -Modell [106],

$$\Delta(T) = \frac{\alpha}{\alpha_{\text{BCS}}} \Delta_{\text{BCS}}(T), \quad \text{mit } \alpha_{\text{BCS}} = 1,76 \quad (3.1) \quad \alpha = \frac{\Delta(0)}{k_B T_c}, \quad (3.2)$$

beschrieben, wenn für $\alpha = 2,0 \pm 0,1$ verwendet wird. Dieser Wert von α deutet auf mittlere bis starke Kopplung in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ hin. Ähnliche Werte wurden für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ auch von anderen Arbeitsgruppen berichtet [85, 98, 102, 107]. Auffällig ist der stärkere Anstieg nahe T_c verglichen mit der theoretischen Kurve aus der BCS-Theorie. Ein solcher Anstieg wird im Fall starker Kopplung erwartet [59, 108]. Ob der Anstieg eventuell ein Anzeichen von Mehrbandsupraleitung ist, kann zum jetzigen Zeitpunkt nur vermutet werden. Andererseits ist zu bedenken, dass der experimentelle Fehler nahe T_c am größten ist, da das Transmissionsmaximum nur noch knapp oberhalb des Fehlerbalkens liegt.

3.2.3. IR-Reflektionsmessungen

Neben den soeben vorgestellten Transmissionsmessungen wurden auch Reflektionsmessungen über einen weiten Energiebereich am *Laboratoire Photons et Matière* in Paris durchgeführt. Alle meine dortigen Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Ricardo Lobo durchgeführt. Experimentell stand mittels mehrerer Detektoren der Energiebereich von 14,8 meV bis 6,2 eV zur Verfügung. In Abb. 3.8 ist der Aufbau des verwendeten Spektrometers skizziert [29]. Der tatsächliche Aufbau ist komplizierter und verfügt über hier nicht gezeigte weitere optische Elemente (Linsen, Filter, usw.). Ein Fouriertransformatenspektrometer basiert auf einem Michelson-Interferometer. Das Licht aus der Quelle wird auf einen Strahlteiler gelenkt und teilt sich in zwei verschiedene optische Pfade auf. Einer der Spiegel ist fixiert, während der andere Spiegel über eine Mechanik verschiebbar ist. Nach der Reflektion werden beide Strahlen nach dem erneuten Durchlaufen des Strahlteilers kombiniert und können miteinander interferieren. Bevor der Strahl auf den Detektor trifft, wird

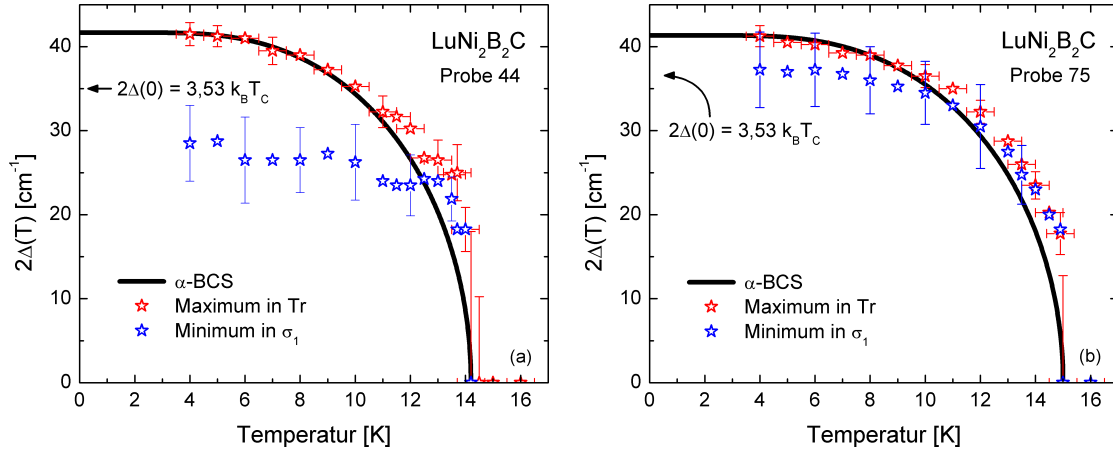


Abbildung 3.7.: (a), (b) Temperaturabhängigkeit der Energielücke $2\Delta(T)$ für die beiden $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilme 44 und 75. Für $2\Delta(T)$ wurde das Transmissionsmaximum und das Minimum vom Realteil der optischen Leitfähigkeit verwendet. Da das Minimum in σ_1 verschmiert ist, wurde für den Fehlerbalken $\Delta\sigma_1 = 1000 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ angenommen. Die Linien wurden dem α -Modell entsprechend skaliert.

er an einer Probe reflektiert (Transmissionsmodus ist auch möglich). Das am Detektor gemessene Signal hängt maßgeblich von der Position des beweglichen Spiegels ab. Entscheidend für die Messung ist der optische Gangunterschied δ zwischen beiden Pfaden. Wenn eine monochromatische Quelle (Laser) verwendet wird, so findet bei einem optischen Gangunterschied eines ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ($\delta = n\lambda$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) konstruktive Interferenz statt. In diesem Fall ist das Detektorsignal maximal. Sind im Gegensatz dazu beide Wellenzüge um eine halbe Wellenlänge gegeneinander verschoben ($\delta = (2n + 1)\lambda/2$), so ist die Interferenz destruktiv, und es wird kein Signal am Detektor gemessen. Das mit einem Fouriertransformspektrometer als Funktion des optischen Gangunterschieds δ gemessene Spektrum nennt man Interferogramm. Ein Fouriertransformspektrometer wandelt die Frequenzabhängigkeit eines Spektrums $S(\omega)$ in eine räumliche Abhängigkeit des detektierten Signals $I(\delta)$ um. Für eine monochromatische Quelle zeigt das Interferogramm eine \cos^2 -Abhängigkeit des gemessenen Signals. Für nicht monochromatische Quellen sind die erhaltenen Interferogramme deutlich komplizierter. In Abb. 3.8 ist das Interferogramm einer breitbandigen Quelle (Quecksilber- oder Wolframlampe) gezeigt. Aus dem gemessenen Interferogramm wird mit Hilfe der inversen Fouriertransformation das Spektrum rekonstruiert [29].

In Abb. 3.9 ist die absolute Reflektivität des $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilms 44 zu sehen. Das gemessene Spektrum der Infrarotreflektivität beginnt oberhalb von 120 cm^{-1} . Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die THz-Reflektivität für zwei Geome-

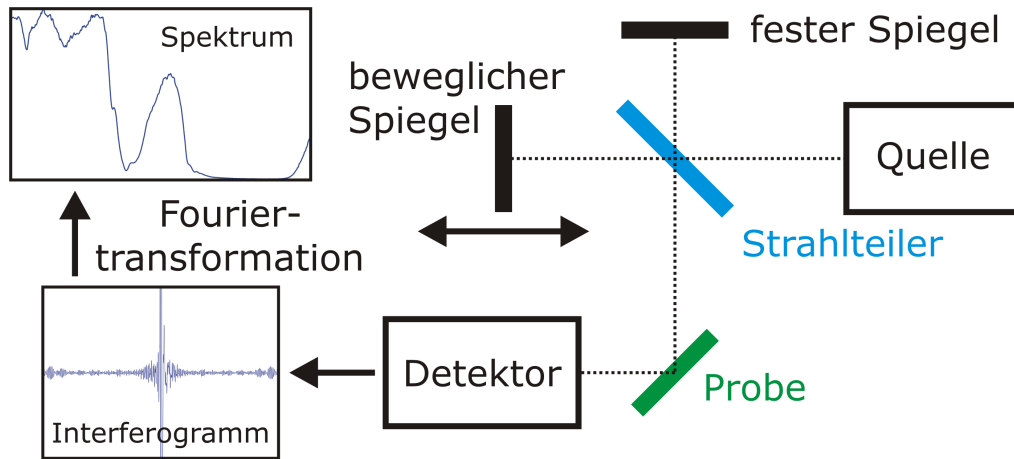


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung eines Fouriertransformspektrometers.

trien aus den Transmissionsmessungen in Abb. 3.5a berechnet. Um die gemessene Reflektivität mit der berechneten THz-Reflektivität in Einklang zu bringen wurden Korrekturfaktoren kleiner als 0,6 % benötigt. Dies ist ein sehr guter Wert, da mit der verwendeten Messapparatur ein Fehler von 0,5 - 2 % erwartet wird.

Anhand der ermittelten THz-Reflektivität ist zu erkennen, dass das MgO-Substrat Fabry-Perot-Interferenzen in der Reflektivität verursacht. Der Einfluss des Substrats auf die Reflektivität bei niedrigen Frequenzen kann deshalb nicht vernachlässigt werden. Für einen direkten Vergleich wurden die Einkristallreflektivitäten von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ dem Schaubild 3.9 hinzugefügt. Der leichte Reflektionsanstieg in Abb. 3.9 bei etwa 400 cm^{-1} kann einer MgO-Phononmode bei 397 cm^{-1} zugeordnet werden [109]. Die Einflüsse des Substrats verhindern eine konsistente Kramers-Kronig-Analyse, da dieses Verfahren sehr empfindlich auf Reflektionsänderungen reagiert. Aus diesem Grund kann bei der gemessenen Infrarotreflektivität nicht von Einkristallreflektivität ausgegangen werden. Eine weitergehende Kramers-Kronig-Analyse für dünne Filme ist numerisch äußerst anspruchsvoll, aber mit einem Variationsverfahren theoretisch lösbar [110]. Alternativ könnten die Reflektionsdaten mit mehreren dielektrischen Oszillatoren und Drude-Beiträgen gefittet werden. Eine solche Analyse ist jedoch glücklicherweise gar nicht notwendig. An den gemessenen Infrarotdaten ist kein durch die Supraleitung verursachter Reflektionsanstieg zu erkennen [8, 29]. Somit muss die Energielücke $2\Delta(T)$ kleiner als 120 cm^{-1} sein.

Aus den Reflektionsdaten der beiden Filme lassen sich Rückschlüsse auf deren Qualität ziehen. In Abb. 3.10 sind die gemessenen Spektren bei Zimmertemperatur und nahe T_c über den Energiebereich von 14,8 meV bis 6,2 eV gezeigt. Für einen direkten Vergleich sind die von Windt *et al.* publizierten Reflektionsdaten an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen der Abb. 3.10 hinzugefügt [102]. Die beobachtete Reflektivität der Probe 75 liegt deutlich näher an der Einkristallreflektivität als Probe 44. Dieses Verhalten

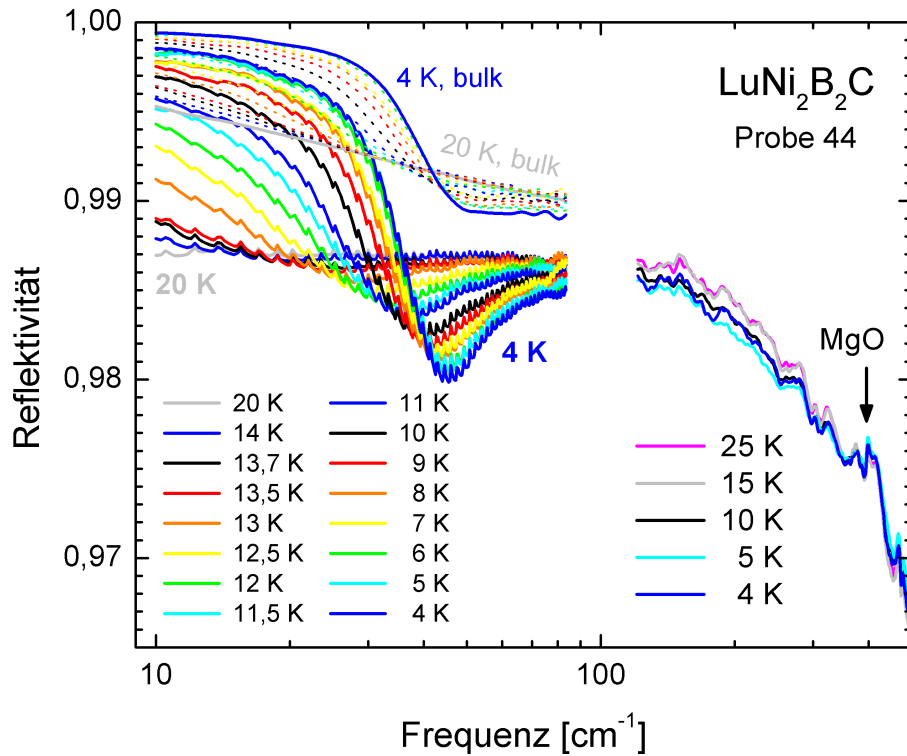


Abbildung 3.9.: Absolute Reflektivität des $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Films 44. Alle Reflektionsdaten unterhalb von $83,5\text{ cm}^{-1}$ wurden aus den Messdaten in Abb. 3.5a für zwei Geometrien berechnet. Die gemessene Infrarotreflektivität beginnt oberhalb von 120 cm^{-1} . Da sich die Frequenzbereiche beider Spektrometer nicht überlappen entsteht eine Lücke im Spektrum. Bei 397 cm^{-1} liegt eine Phononmode des MgO -Substrats [109]. Diese Mode verursacht eine leichte Dispersion des Brechungsindex im THz-Bereich.

deckt sich mit den Qualitätserwartungen der Probenzüchter [103].

3.3. Eindringtiefe

Zusätzlich zu den soeben vorgestellten frequenzabhängigen Messungen wurde der komplexe Transmissionskoeffizient auch in Abhängigkeit der Temperatur bei fester Frequenz gemessen. Messungen bei fester Frequenz haben den großen Vorteil, dass sie nicht durch parasitäre Wellen negativ beeinflusst werden, da nur relative Änderungen gemessen werden. In Abb. 3.11 sind die gemessene Transmission und die Änderung der Spiegelposition exemplarisch für einige Frequenzen gezeigt. Alle Messdaten wurden auf den Normalzustand knapp oberhalb von T_c normiert. Aus den Rohdaten können zunächst keine direkten Schlussfolgerungen gezogen werden,

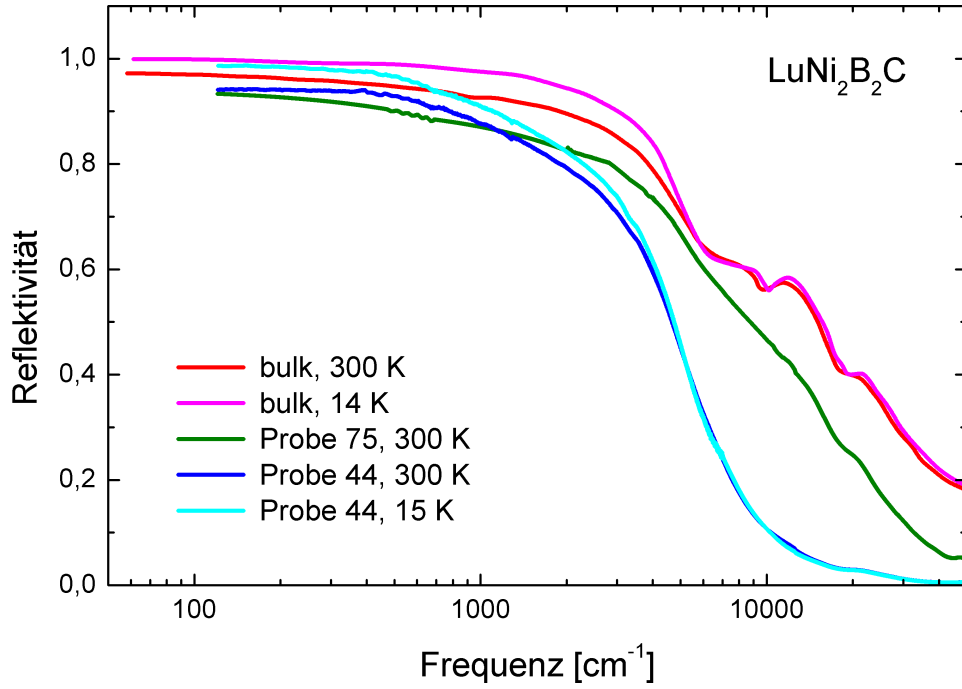


Abbildung 3.10.: Absolute Reflektivitäten der untersuchten Proben im Vergleich zur Reflektivität an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Einkristallen [102]. Wie an Abb. 3.9 zu sehen ist, wird die niederfrequente Reflektivität durch das MgO -Substrat beeinflusst.

da die Messungen das Ergebnis eines komplexen Wechselspiels verschiedener Faktoren sind. Generell lässt sich sagen, dass der Transmissionsanstieg knapp unterhalb T_c durch das Entstehen der Energielücke $2\Delta(T)$, und somit geringerer Absorption, verursacht wird. Nahe T_c ist die Eindringtiefe $\lambda(T)$ noch sehr groß, sie wird unter Abkühlung jedoch stetig kleiner. Somit nimmt auch die relative Transmission wieder ab. Dieses Wechselspiel kann zusätzlich durch die Position innerhalb einer Fabry-Perot-Interferenz verstärkt oder kompensiert werden, da die relativen Änderungen in Abhängigkeit von der Frequenz oszillieren können (siehe auch Abb. 6.12b auf Seite 104). Des Weiteren bezeugen die Phasenmessungen die starke Brechungsindexänderung, wenn die Probe in den supraleitenden Zustand übergeht. Die Phasenänderung ist ein direkter Indikator für die Dichte der Cooper-Paare.

Um eine weitergehende Diskussion führen zu können, muss die optische Leitfähigkeit ermittelt werden. Mit dieser Transformation wird sichergestellt, dass alle durch die Probengeometrie bedingte Faktoren herausgerechnet werden. In Abb. 3.12 ist der Realteil der optischen Leitfähigkeit $\sigma_1(T)$ und die relative Dichte der Cooper-Paare $n_s = \lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ für beide Proben gezeigt. Die Eindringtiefe $\lambda(T)$ ist aufgrund Gleichung (2.52) eine alternative Darstellung des Imaginärteils der optischen Leitfähigkeit $\sigma_2(T)$. Die von der Temperatur abhängigen Messungen bestätigen die

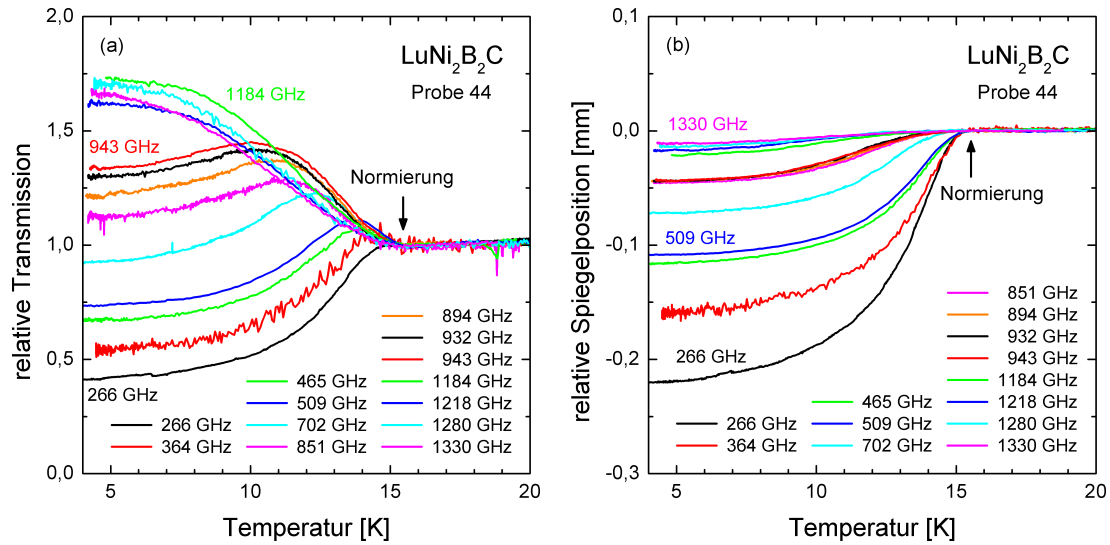


Abbildung 3.11.: (a), (b) Gemessene Transmissions- und Spiegelpositionsänderung für verschiedene ausgewählte Frequenzen. Alle Messdaten wurden auf den Normalzustand bei 15,5 K normiert.

Beobachtungen der Frequenzabhängigkeit. Aus den Zeitbereichsmessungen wurden die Werte in Form von Symbolen den Diagrammen 3.12 hinzugefügt. Die gute Übereinstimmung beider Messmethoden ist bemerkenswert. Konzentrieren wir uns zunächst auf $\sigma_1(T)$ in Abb. 3.12a. Oberhalb von T_c befinden sich die Proben im Normalzustand und die Leitfähigkeit ist nahezu konstant. Wird unter T_c abgekühlt, so beobachtet man das charakteristische Absinken von $\sigma_1(T)$. In beiden Proben bleibt stets eine gewisse Restleitfähigkeit übrig. Des Weiteren ist anzumerken, dass in LuNi₂B₂C bei niedrigen Frequenzen kein Kohärenzpeak in $\sigma_1(T)$ auftritt. Der Realteil der Leitfähigkeit sinkt und flacht erst bei sehr niedrigen Temperaturen ab. Das beobachtete Verhalten stimmt mit der Frequenzabhängigkeit aus Abb. 3.6 überein. Die genaue Ursache für dieses Verhalten ist nicht bekannt. Es kommen mehrere Szenarien in Betracht. Einerseits ist es denkbar, dass Streuprozesse Cooper-Paare aufbrechen und so zur erhöhten Absorption beitragen. In vorangegangenen de Haas-van Alphen-Messungen an LuNi₂B₂C konnte der Mehrbandcharakter nachgewiesen werden [61]. Es ist anzunehmen, dass in einem Mehrbandsupraleiter eine zur Zeit nicht genauer bekannte Form der Kopplung zwischen den Bändern eine wichtige Rolle spielt. Ob kleine Mengen magnetischer Verunreinigungen während des Produktionsprozesses für die Streuprozesse in Frage kommen, ist eine rein spekulative Annahme. Alternativ wäre eine Energielücke mit Nullstellen auf einem Band, wie in den Kupratsupraleitern, eine mögliche Erklärung. Auch in Kupratsupraleitern wird ein nicht verschwindendes $\sigma_1(T)$ beobachtet. Dann würde allein die Form der Energielücke genügen, um Cooper-Paare aufzubrechen.

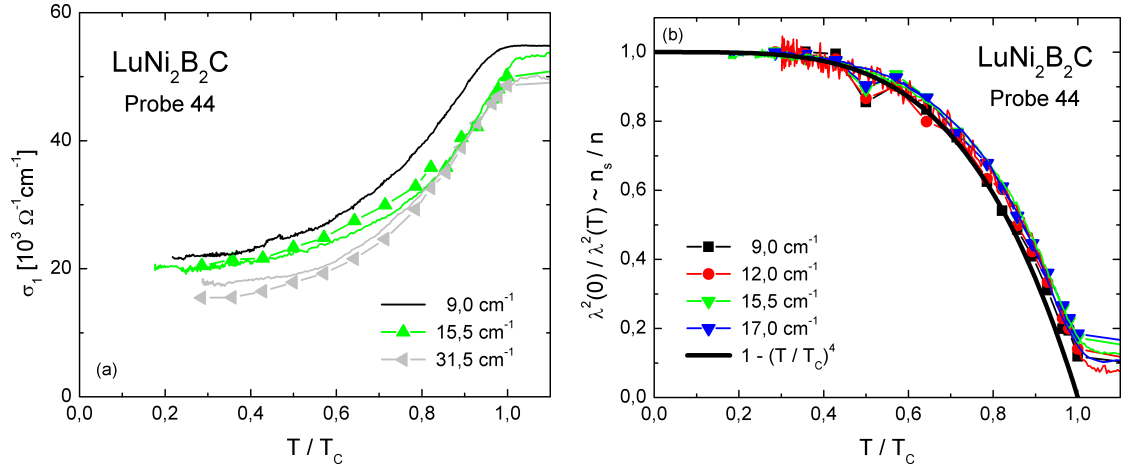


Abbildung 3.12.: (a) Temperaturabhängigkeit des Realteils der optischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Frequenzen. Die Symbole wurden mit dem Zeitbereichspektrometer ermittelt, während die Linien aus den BWO-Messungen stammen. Für alle Temperaturen wird eine nicht verschwindende Restleitfähigkeit beobachtet. (b) Das Verhältnis $\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ gibt in guter Näherung die relative Cooper-Paardichte n_s des Supraleiters an. Das Verhalten stimmt gut mit den Erwartungen der BCS-Theorie für eine s -Wellensymmetrie überein [8].

Betrachten wir nun das Verhalten der Eindringtiefe $\lambda(T)$ genauer. In Abb. 3.12b ist das Temperaturverhalten von $\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ dargestellt. Dieses Verhältnis gibt in sehr guter Näherung die relative Dichte der Cooper-Paare $n_s(T)$ an. Für hohe Frequenzen treten Abweichungen durch zusätzliche normalleitende Elektronen auf. Alle Zeitbereichsmessungen weisen einen systematischen Fehler bei 7 K ($T/T_c \approx 0,5$) auf. Knapp oberhalb der Verdampfungstemperatur von Helium war es schwierig, die Temperatur im Kryostaten stabil zu halten ($\Delta T \gg \pm 0,1$ K). Die Dichte des supraleitenden Kondensats folgt im Großen und Ganzen den Vorhersagen der BCS-Theorie für eine s -Wellensymmetrie. Es treten leichte Abweichungen von $1 - T^4/T_c^4$ auf, die in Probe 75 stärker ausgeprägt sind. Der Anstieg oberhalb $1 - T^4/T_c^4$ kann durch starke Kopplung erklärt werden [59]. Ob Mehrbandsupraleitung auch einen solchen Effekt hervorrufen kann, wird zur Zeit theoretisch untersucht.

Neben dem soeben gezeigten Temperaturverhalten von $n_s(T)$ ist die absolute Änderung der Eindringtiefe $\Delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0)$ von besonderem Interesse. In Abb. 3.13 ist die Änderung $\Delta\lambda(T)$ in unterschiedlicher Auftragung dargestellt. Das Schaubild 3.13a zeigt $\Delta\lambda(T)$ als Funktion von T^2 . Es liegt eine gute Übereinstimmung zwischen den BWO- und Zeitbereichsmessungen vor. Die Daten aus den Zeitbereichsmessungen wurden der Übersichtlichkeit nicht in Abb. 3.13 hinzugefügt, da die Übereinstimmung bereits aus Abb. 3.12b hervorgeht. Gerade aus dem Verhalten bei sehr tiefen Temperaturen können theoretische Aussagen über die Form der En-

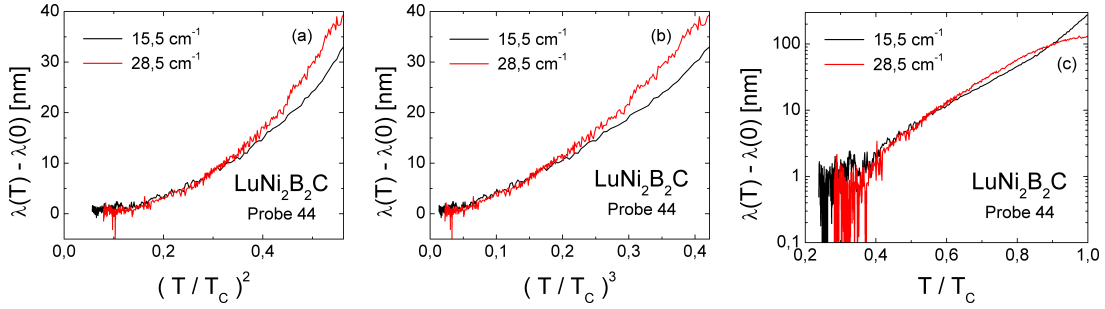


Abbildung 3.13.: (a) - (c) Änderung der Eindringtiefe $\Delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0)$ als Funktion von T^2 , T^3 und in semilogarithmischer Darstellung.

ergielücke experimentell getestet werden. Aus den Schaubildern ist abzulesen, dass die Änderung definitiv nicht nach einem T^2 -Gesetz verläuft. In den Abb. 3.13b und 3.13c sind die Änderungen der Eindringtiefe $\Delta\lambda(T)$ als Funktion von T^3 und in semilogarithmischer Auftragung gezeigt. Die Eindringtiefe beider Proben steigt exponentiell mit der Temperatur an. Ein exponentieller Anstieg in $\Delta\lambda$ spricht für eine voll ausgebildete Energielücke entlang aller Richtungen. Im Rahmen der Messunsicherheit ist ein kubisches Potenzgesetz für die Probe 75 möglich. Es ist bekannt dass Streuprozesse einen Einfluss auf das Auftreten von Nullstellen in der Energielücke haben [111]. Der Übergang zwischen Exponential- zu Potenzverhalten in $\Delta\lambda$ wird nicht schlagartig geschehen. Für komplizierte optische Leitfähigkeitsmodelle wie dem $s + d$ -Modell ist bekannt, dass sich das Verhalten, im Zusammenspiel mit Streuprozessen, mit der Temperatur ändern kann [111, 112].

3.4. Diskussion

3.4.1. Erklärungsversuche mit der BCS-Theorie

Im vorherigen Abschnitt wurden die in dieser Arbeit angefertigten Messungen vorgestellt. Zur Zeit existiert kein Modell, welches die Messdaten vollständig erklären vermag. In diesem Abschnitt werden Erklärungsversuche mit Hilfe der BCS-Theorie vorgestellt. Die $s + d$ -Wellengleichungen und der Formalismus zur Berechnung der optischen Leitfähigkeit sind im Anhang in Abschnitt A.3 hinterlegt. Im $s + d$ -Modell sind die mittlere Energielücke Δ_0 , die Streurate πt^+ und der Anisotropieparameter α frei wählbare Parameter. Die theoretische Analyse der Messdaten hat sich als unerwartet schwierig herausgestellt. Alle dabei auftretenden Widersprüche werden im Folgenden benannt und diskutiert.

3. Mehrbandsupraleitung in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$

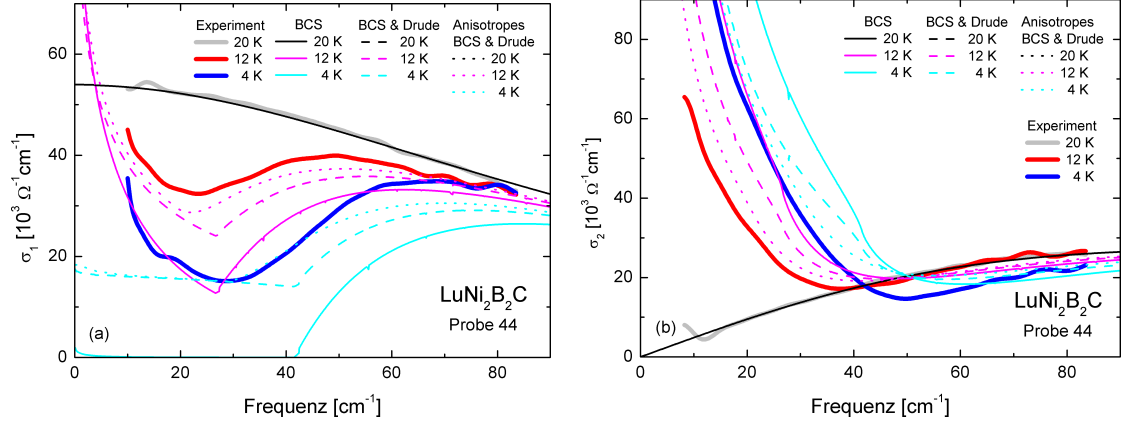


Abbildung 3.14.: (a), (b) Vergleich zwischen der gemessenen und der berechneten optischen Leitfähigkeit für eine isotrope Energielücke (durchgezogene Linien). Die Übereinstimmung wird verbessert, wenn nicht alle Elektronen an der Supraleitung teilnehmen (gestrichelte Linien). Mit einer anisotropen Energielücke ($\alpha = 0,9$) erklärt sich der Frequenzunterschied zwischen Transmissionsmaximum und Leitfähigkeitsminimum zwanglos (gepunktete Linien).

Aus den relativen Transmissionsmessungen in Abb. 3.5 ist abzulesen, dass für die niedrigste Temperatur das Transmissionsmaximum bei $41,5 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Im Rahmen der BCS-Theorie für eine isotrope Energielücke ist die Energie der Strahlung am Transmissionsmaximum identisch mit dem Wert von $2\Delta(T)$. In Abb. 3.14 wird die gemessene optische Leitfähigkeit von Probe 44 mit der theoretisch berechneten optischen Leitfähigkeit für eine isotrope Energielücke verglichen. Für die beiden gezeigten Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur gibt es keinerlei Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. An diesem einfachen Beispiel wird bereits ersichtlich, welche vier Probleme gelöst werden müssen: I. Restleitfähigkeit in σ_1 II. Frequenzunterschied zwischen Transmissionsmaximum und Leitfähigkeitsminimum III. Niederfrequenter Anstieg in σ_1 IV. Eindringtiefe, welche aus σ_2 berechnet wird. Es stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, die beobachtete Restleitfähigkeit zu beschreiben. Die einfachste Möglichkeit besteht im Einfügen eines zweiten Bandes, welches nicht an der Supraleitung teilnimmt. Ein solches Vorgehen beschreibt normalleitende Einschlüsse. Dazu wird die Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega) = x\hat{\sigma}(\omega) + y\hat{\sigma}(\omega)$ entsprechend aufgeteilt, damit $x + y = 1$ erfüllt ist. In Abb. 3.14 ist das Ergebnis dieser Annahme in Form gestrichelter Linien dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird mit dieser einfachen Maßnahme verbessert.

Wie lässt sich der Frequenzunterschied zwischen Transmissionsmaximum und Leitfähigkeitsminimum erklären? Das verwendete $s + d$ -Modell erlaubt es, über den

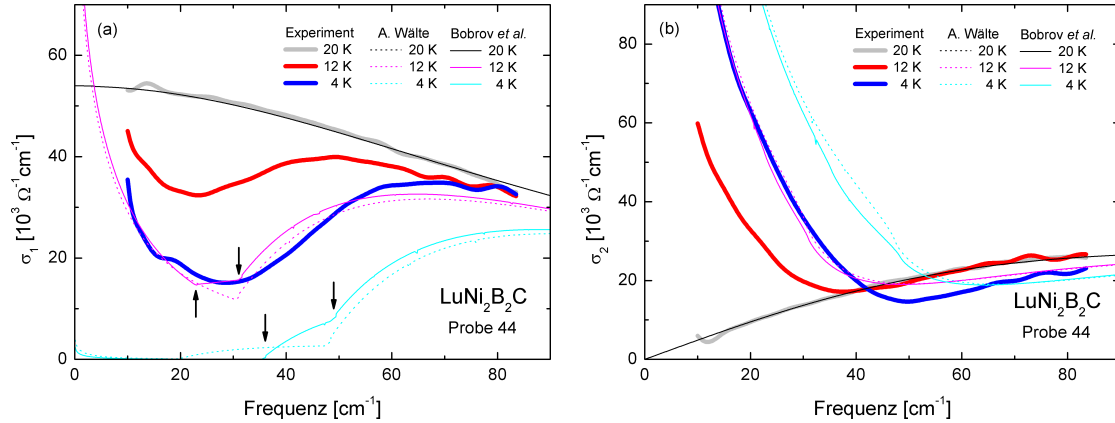


Abbildung 3.15.: (a), (b) Vergleich zwischen der gemessenen und der aus Parametern der Punktkontaktspektroskopie [92] und der spezifischen Wärme [113] berechneten optischen Leitfähigkeit für zwei isotrope Energielücken. Bobrov *et al.* verwenden $\Delta_L = 24,2 \text{ cm}^{-1}$ (62 %) und $\Delta_S = 17,7 \text{ cm}^{-1}$ (38 %) für ihre Fits [92]. Die Auswirkungen der Mehrbandsupraleitung sind mit Pfeilen gekennzeichnet.

Anisotropieparameter α die Variation entlang der Energielücke einzustellen. Für $\alpha = 1$ erhält man eine isotrope Energielücke und mit $\alpha = 0$ eine reine d -Wellensymmetrie. In Abb. 3.14 ist der Einfluss der Anisotropie ($\alpha = 0,9$) auf die optische Leitfähigkeit gezeigt. Eine Anisotropie verschiebt das Leitfähigkeitsminimum zu kleineren Frequenzen, während der Mittelwert der Energielücke $\Delta_0 = 20,8 \text{ cm}^{-1}$ konstant bleibt. Mit einer anisotropen Energielücke und durch Einführung eines normalleitenden Bandes kann bereits eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden (gepunktete Linien in Abb. 3.14). Eine Erklärung für den niederfrequenten Anstieg in σ_1 , welcher in Probe 75 stärker ausgeprägt ist, liefert dieser Ansatz jedoch nicht.

In der Literatur gilt die Mehrbandsupraleitung in den Borkarbidern als relativ gesichert. Häufig erfolgte die Auswertung mit mehreren isotropen Energielücken. In Messungen der spezifischen Wärme und in Punktkontaktspektroskopieexperimenten an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurden neben den Werten der beiden Energielücken auch die relative Wichtung der beiden Bänder veröffentlicht [92, 113]. Nur mit Kenntnis der relativen Verteilung können sinnvolle Vergleiche mit den optischen THz-Messungen gemacht werden. In Abb. 3.15 werden die anhand der spezifischen Wärme und aus Punktkontaktmessungen berechneten Leitfähigkeiten mit Probe 44 verglichen. Es ist keine gute Übereinstimmung zwischen beiden Experimenten mit dem Zweibandmodell in s -Wellensymmetrie gegeben. Ohne Hinzunahme von zusätzlichen paarbrechenden Mechanismen ist die verbleibende Restleitfähigkeit in $\sigma_1(\omega)$ nicht mit dem Zweibandmodell in s -Wellensymmetrie vereinbar. Des Weiteren wird mit den Parametern aus der spezifischen Wärme und aus den Punktkontaktspektrosko-

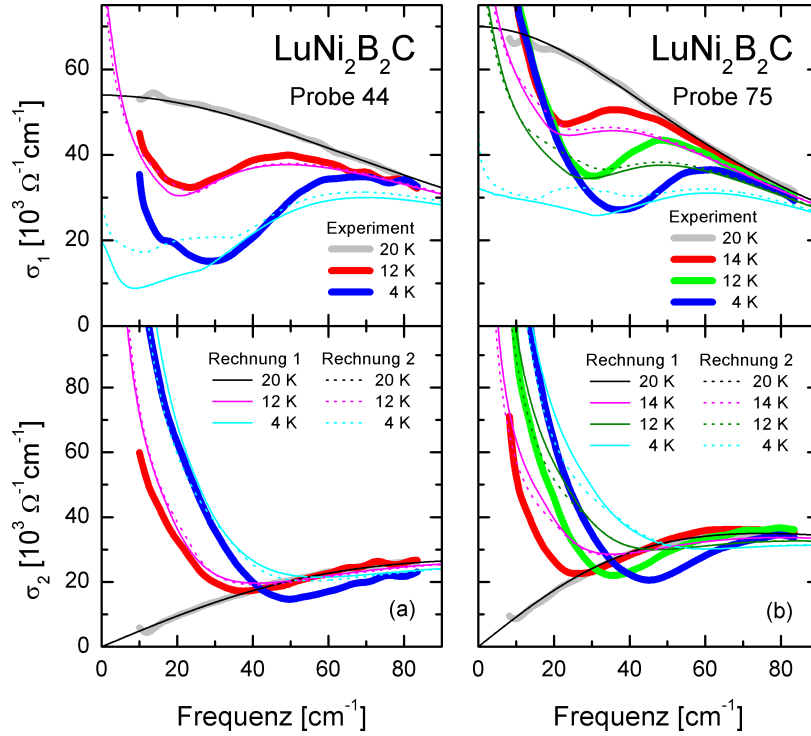


Abbildung 3.16.: (a), (b) Vergleich verschiedener Modellrechnungen mit dem Experiment. Die Modellrechnungen bestehen jeweils aus zwei Bändern mit unterschiedlichen Energielücken und Anisotropien. In den Rechnungen manifestiert sich eine große ($\Delta_S \approx 20 \text{ cm}^{-1}$) und kleine ($\Delta_S \approx 10 \text{ cm}^{-1}$) Energielücke mit einer Verteilung von etwa 2,5:1. Die niederfrequente Absorption kann mit dem Modell ungekoppelter Bänder nicht bzw. nur unzureichend beschrieben werden.

pieexperimenten der Absorptionsanstieg für niedrige Frequenzen nicht erklärt.

Die gemessene optische Leitfähigkeit für beide Proben zu modellieren, hat sich als unerwartet schwierig erwiesen. In Abb. 3.16 sind einige Versuche gezeigt. Ein zweites stark anisotropes Band erleichtert die „Erklärung“ der niederfrequenten Absorption und der Restleitfähigkeit. Im sauberen Grenzfall bilden sich für $\alpha \leq \sqrt{2/3}$ Knoten in der Energielücke aus. Für hohe Streuraten und wenn der s -Anteil an der $s + d$ -Superposition hoch genug ist kann sich auch für $\alpha \leq \sqrt{2/3}$ eine endliche Energielücke ausbilden. In der Literatur spricht man vom „Anheben“ einer Nullstelle [111, 112]. Das verwendete BCS-Modell erlaubt es nicht, mit einer größeren Energielücke oder einer stärkeren Anisotropie den Absorptionsanstieg zu höheren Energien zu verschieben. Es ist mit drei Bändern möglich eine Elektronenzahl erhaltende gute Beschreibung von $\sigma_1(4 \text{ K})$ für beide Proben anzufertigen, jedoch scheitert eine solche Konstruktion an der gleichzeitigen Beschreibung von $\sigma_2(4 \text{ K})$. Diese Diskrepanz

bewirkt Abweichungen zwischen Theorie und Experiment. Die in Abb. 3.16 gezeigten Rechnungen stellen eine Kompromisslösung verschiedener Faktoren dar.

$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ist ein s -wellenartiger Supraleiter mit einer Eindringtiefe von etwa (200 ± 20) nm. In der Temperaturabhängigkeit des Realteils der optischen Leitfähigkeit tritt kein Kohärenzpeak auf. Die hier vorgestellten BCS-Rechnungen favorisieren eine starke Anisotropie auf mindestens einem Band. Die Anisotropie erleichtert die „Erklärung“ der niederfrequenten Absorption und der Restleitfähigkeit. Die BCS-Theorie kann den niederfrequenten Anstieg der Leitfähigkeit, der in beiden Proben unterschiedlich stark ausgeprägt ist, nicht erklären. Am Temperaturnullpunkt beträgt die Energielücke etwa 20 cm^{-1} ($2,5 \text{ meV}$) und es liegt somit mittlere bis starke Kopplung vor. Die optischen Messungen zeigen keinen eindeutigen experimentellen Beweis für Mehrbandsupraleitung, wie etwa ein Doppelmaximum in der relativen Transmission oder eine Treppenfunktion in $\sigma_1(\nu)$ oder in $n_s = \lambda^2(0)/\lambda^2(T)$. Der Grund hierfür mag in der hohen Anisotropie der Fermigeschwindigkeiten begründet liegen [91].

Da es mit der anisotropen BCS-Theorie nicht gelingt, die Messdaten zufriedenstellend zu erklären, liegt es nahe, weitergehende Eliashbergrechnungen durchzuführen. Die dahinterliegende Theorie ist sehr kompliziert. In Kapitel 6 stelle ich Lösungen der isotropen Eliashberggleichungen vor. Im Gegensatz zur BCS-Theorie kann mit dem Eliashbergformalismus die Elektron-Phononinteraktion exakt berechnet werden, was es erlaubt, Streuprozesse genauer zu behandeln. Die größten Auswirkungen hiervon werden im niederfrequenten Bereich erwartet [59]. Mit dem Eliashbergformalismus ist es möglich, eine Kopplung zwischen den Bändern einzuführen [91, 114]. In den hier vorgestellten BCS-Rechnungen sind alle Bänder voneinander entkoppelt. Vorangegangene Bandstrukturechnungen zeigen ein lokales Maximum der Zustandsdichte an der Fermienergie [105]. Inwieweit dies die optische Leitfähigkeit für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ beeinflusst, ist nicht bekannt [115]. Die Eliashbergrechnungen für verschiedene Symmetrien, Streumechanismen und Bandanzahl werden zur Zeit von Prof. Carbotte und Prof. Schachinger an den in dieser Arbeit vorgestellten Messdaten durchgeführt. Es ist möglich, dass eine solche Rechnung zu einem anderen als dem hier vorgestellten Ergebnis führt.

3.4.2. Gegenüberstellung mit dem Mehrbandsupraleiter MgB_2

Der vorherige Abschnitt hat sich mit möglichen Erklärungsansätzen aus theoretischer Sicht beschäftigt. Die erhaltenen Lösungen sind teilweise widersprüchlich. Die Frage ob $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ein Mehrbandsupraleiter ist, kann im Rahmen dieser Untersuchung leider noch nicht eindeutig beantwortet werden. Auf den folgenden Seiten

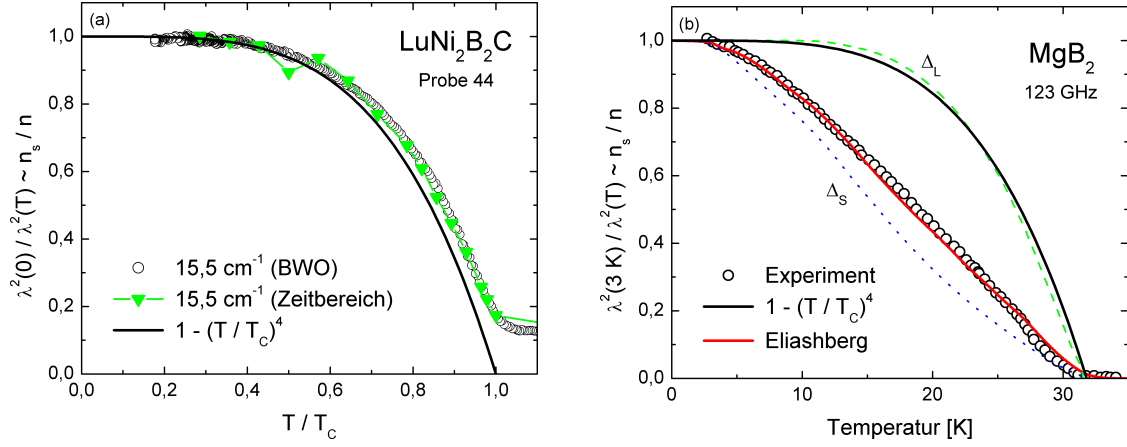


Abbildung 3.17.: Vergleich der Cooper-Paardichte zwischen (a) $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ und (b) MgB_2 . (a) Der Verlauf in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ liegt sehr nah an $1 - T^4/T_c^4$. Durch normalleitende Elektronen entstehen Abweichungen im Verhältnis $\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ nahe T_c . (b) Die Eindringtiefe von MgB_2 wurde von Pronin *et al.* gemessen und von C. P. Moca mit einem Zweiband-Eliashbergmodell analysiert [116, 117]. Die gepunktete ($\Delta_S = 18,9 \text{ cm}^{-1}$) und gestrichelte Linie ($\Delta_L = 50,8 \text{ cm}^{-1}$) zeigen das Ergebnis für das entsprechende Band. Mit einer Wichtung von 85 % dominiert das Band mit der kleineren Energielücke das Gesamtergebn, welches in Form einer roten Linie die Messdaten sehr gut beschreibt.

werden die gemessenen Daten an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ mit dem Zweibandsupraleiter MgB_2 qualitativ verglichen. Diese Gegenüberstellung veranschaulicht die Schwierigkeiten bei der Analyse der Messdaten von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

In Abb. 3.17 wird die gemessene Eindringtiefe beider Systeme gegenüber gestellt. Die Eindringtiefe von MgB_2 wurde von C. P. Moca mit einem Zweiband-Eliashbergmodell analysiert [117]. Das Temperaturverhalten von $\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ verläuft in den MgB_2 -Filmen bis zu $T_c = 32 \text{ K}$ nahezu linear, während in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, wie in Abb. 3.12b bzw. 3.13 bereits gezeigt, ein BCS-artiges bzw. $(1 - T^4/T_c^4)$ -Verhalten auftritt. In MgB_2 dominiert das Band mit der kleineren Energielücke $\Delta_S = 18,9 \text{ cm}^{-1}$ das Temperaturverhalten der Eindringtiefe. Aus der Eindringtiefe in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ kann nicht eindeutig auf Mehrbandsupraleitung geschlossen werden. Auffällig ist jedoch die Abweichung vom BCS-Grenzfall in Form eines leichten Anstiegs (in Probe 75 stärker ausgeprägt). Es ist nicht genau bekannt, was diese Abweichung verursacht. Mit der BCS-Theorie kann gezeigt werden, dass Abweichungen durch eine von Null verschiedene Frequenz entstehen. Neben möglicher Mehrbandsupraleitung sind Korrekturen durch starke Kopplung ein aussichtsreicher Kandidat [59].

In Abb. 3.18 ist der elektronische Anteil der spezifischen Wärme beider Systeme gegenüber gestellt. Die spezifische Wärme von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ wurde in der Disserta-

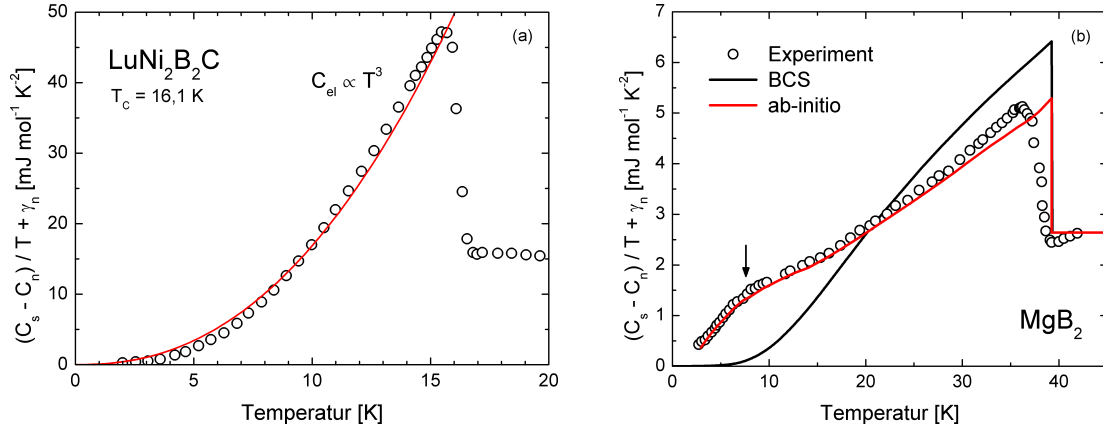


Abbildung 3.18.: Vergleich des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme zwischen (a) $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ [113] und (b) MgB_2 [118]. Der kubische Anstieg in der spezifischen Wärme ist ein charakteristisches Merkmal der Borkarbide [64]. Die *ab initio*-Rechnung für MgB_2 wurde aus [119] entnommen.

tion von A. Wälte vorgestellt und ihm Rahmen eines BCS-Zweibandmodells mit *s*-Wellensymmetrie analysiert [113]. Im supraleitenden Zustand steigt die spezifische Wärme von $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ bis nah an $T_c = 16,1$ K entsprechend einem T^3 -Gesetz an [64]. Ein Potenzgesetz ist ein starkes Indiz für Nullstellen in der Energielücke. Huang *et al.* berichteten anhand des Schwestermaterials $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$, dass vier unterschiedliche Szenarien die spezifische Wärme in den unmagnetischen Borkarbiden erklären können [93]. Das Zweiband-szenario oder eine Energielücke mit punktförmigen Nullstellen werden dabei als Erklärung favorisiert. Im Gegensatz dazu zeigt die spezifische Wärme von MgB_2 weit unterhalb von $T_c = 39$ K, bei etwa 8 K, eine Anomalie [118, 120]. Es wurde sogar von einem ausgeprägten Maximum bei dieser Temperatur berichtet [120]. Mit zwei Energielücken können die Messdaten für MgB_2 im Rahmen eines Zweiband-Eliashbergmodells beschrieben werden [121]. Die Anomalie wird durch schwache Interbandkopplung verursacht [120]. Für MgB_2 ist es gelungen, die spezifische Wärme direkt aus *ab initio*-Rechnungen zu quantifizieren [119]. In $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ zeigt die spezifische Wärme kein so deutliches experimentelles Indiz für Mehrbandsupraleitung wie in MgB_2 . Eine genaue Analyse der spezifischen Wärme durch A. Wälte [113] favorisiert jedoch auch hier die Mehrbandsupraleitung in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

Der Vergleich mit dem Zweibandsupraleiter MgB_2 zeigt, dass die Sachlage für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ keines Falls eindeutig ist. Sowohl in der spezifischen Wärme als auch in der Eindringtiefe treten keine eindeutigen Anzeichen für Mehrbandsupraleitung auf, es werden jedoch Abweichungen vom einfachen BCS-Grenzfall beobachtet. In der Literatur gibt es keinen Konsens darüber, was diese Abweichungen verursacht. Die

Publikation von Huang *et al.* macht am Beispiel der spezifischen Wärme deutlich, dass zwei konträre Szenarien, nämlich punktförmige Nullstellen in der Energielücke oder das Zweibandszenario, die gemessenen Daten erklären können [93]. Es gibt klare Anzeichen für Mehrbandsupraleitung in der Literatur für $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, jedoch können Nullstellen nicht ausgeschlossen werden.

3.5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden hochauflösende Transmissions- und Phasenmessungen an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ im THz-Bereich mittels BWO- und Zeitbereichsspektroskopie an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ -Dünnschichtfilmen angefertigt. Die Messergebnisse aus beiden Messmethoden stimmen quantitativ überein, wobei das BWO-System aufgrund des Kryostaten einen systematisch höheren Fehler aufweist. Das Zeitbereichsspektrometer des Instituts für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des HZDR erreichte in allen Messungen ein Signal-zu-Rauschverhältnis von $S/R \geq 300$ (10^5) im elektrischen Feld (Intensität). Das Transmissionslevel aller untersuchten Dünnschichtfilme war stets kleiner als 10^{-3} . Im Normalzustand werden die Messungen sehr gut durch das Drude-Modell beschrieben. Die aus dem Drude-Modell erhaltene Gleichstromleitfähigkeit stimmt bis auf 10 bis 15% mit dem Wert aus der Vierpunktmessung überein. Aus IR-Reflektionsmessungen wird gefolgert, dass die optischen Eigenschaften der Probe mit der höchsten kritischen Temperatur nah an die von Einkristallen herankommt.

Unterhalb von $T_c \approx 15$ K wird $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ supraleitend. Insbesondere das Zeitbereichsspektrometer erlaubt es, das Verhalten von $2\Delta(T)$ direkt aus dem Transmissionsmaximum abzulesen. Der Meißner-Effekt wurde direkt am charakteristischen Verhalten der optischen Leitfähigkeit beobachtet. Die gemessene Energielücke weist eine Anisotropie auf. In der Transmission wird ein Maximum bei $2\Delta(T \rightarrow 0) = (1,25 \pm 0,05)$ THz ($(5,2 \pm 0,2)$ meV) beobachtet, welches sich vom Minimum in $\sigma_1(T \rightarrow 0) = 0,85 - 1,15$ THz (3,5-4,8 meV) unterscheidet. Es ist bemerkenswert, dass die Anisotropie zunimmt, wenn die Streurate größer wird. Die Eindringtiefe am Temperaturnullpunkt beträgt etwa (200 ± 20) nm und wächst exponentiell mit steigender Temperatur, was für eine Energielücke ohne Knoten spricht. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit kann ein Potenzverhalten $\Delta\lambda \propto T^3$ für die Probe mit dem höchsten T_c nicht vollständig ausgeschlossen werden. Es konnte kein Kohärenzpeak in $\sigma_1(T)$ beobachtet werden. Aus Eliashbergrechnungen für die s -Wellensymmetrie ist bekannt, dass der Kohärenzpeak stark von den Streuparametern abhängt, und insbesondere durch Streuung an magnetischen Verunreinigungen unterdrückt wird. In allen Messungen tritt eine Restleitfähigkeit von über 25% auf. Es ist unbekannt, ob die Restleitfähigkeit durch Streuung (starke Paarbrechung),

Paarbrechung aufgrund der Energielückensymmetrie (Nullstellen) oder durch normalleitende Einschlüsse bedingt ist. Gegen eine schlechte Probenqualität spricht die Tendenz, dass die Probe mit dem höheren T_c eine prozentual höhere Restleitfähigkeit aufweist. Durch numerisches Lösen der BCS-Wellengleichungen für verschiedene Symmetrien und Bandanzahlen war es nicht möglich, den Anstieg in $\sigma_1(\omega)$ für niedrige Frequenzen zu modellieren. Insbesondere die Temperaturunabhängigkeit des Anstiegs von $\sigma_1(\omega)$ in der Probe mit dem höheren T_c ist nicht mit dem BCS-Formalismus zu erklären. Es ist außerdem unklar, wie eine Energielücke ohne Nullstellen mit einer hohen Restleitfähigkeit vereinbart werden kann. Die beiden zuletzt genannten Punkte sind Indizienbeweise für ein kompliziertes Mehrbandverhalten in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. In den experimentellen Daten treten keine offensichtlichen Anzeichen für Mehrbandsupraleitung auf.

In der Einleitung wurde eine generelle Übersicht über $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gegeben. Durch die komplizierte Struktur der Fermifläche ist es bisher nicht möglich die Struktur und Symmetrie der supraleitenden Energielücke vollständig zu erklären. Die Interpretationen von Messergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen sind teilweise konträr. Es gibt bisher keinen Konsens über die Anzahl der an der Supraleitung beteiligten Bänder, der Form der Energielücke(n) im Impulsraum und dem Betrag der Energielücke(n). In der Literatur gilt die Mehrbandsupraleitung als relativ gesichert, wobei alternativ anisotrope Wellensymmetrien, wie die $s + g$ -Wellensymmetrie diskutiert werden. Zum jetzigen Zeitpunkt existiert kein Modell, welches die zahlreichen Beobachtungen mit den elektronischen Eigenschaften an der Fermifläche korreliert.

Um ein theoretisches Modell der optischen Leitfähigkeit experimentell zu testen, wird im Allgemeinen der Verunreinigungsgrad variiert. In dieser Arbeit wurden optische Messungen an Proben mit unterschiedlichem Verunreinigungsgrad durchgeführt, was es erlaubt theoretische Modelle auf ihre Gültigkeit zu testen. Weitergehende Eliashbergrechnungen für verschiedene Symmetrien, Streumechanismen und Bandanzahl werden zur Zeit von Prof. Carbotte und Prof. Schachinger an den in dieser Arbeit vorgestellten Messdaten durchgeführt. Es ist geplant, die Ergebnisse dieser Rechnungen zu einem späteren Zeitpunkt zu veröffentlichen [122].

4. Anisotrope Energielücke in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

Man achte gerade auf kleine Dinge, gehe ihnen nach. Was leicht und selbstsam ist, führt oft am weitesten.

(Ernst Bloch)

4.1. Supraleitung in Eisenpniktiden

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ist ein Material, das zur Gruppe der Eisenpniktide gehört. Verbindungen aus dieser Gruppe zeigen supraleitende Eigenschaften [126]. Dies ist erstaunlich, da in vorherigen Beobachtungen an anderen Supraleitern, kleinste magnetische Verunreinigungen zu einer Absenkung von T_c oder gar zur vollständigen Unterdrückung der Supraleitung führen [4]. In der Literatur sind diese experimentellen Beobachtungen als Matthias-Regeln bekannt [127]. Die Supraleitung in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ konkurriert mit dem itineranten Magnetismus (Bandmagnetismus), da Eisenionen oft ein magnetisches Moment in Festkörpern haben.

In Abb. 4.1a ist die Kristallstruktur von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ gezeigt. Die Einheitszelle ist tetragonal und gehört zur Symmetriegruppe $I4/mmm$. Die Größe der $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ -Einheitszelle wird zu $a = b = (3,9639 \pm 0,0004) \text{ \AA}$ und $c = (12,980 \pm 0,001) \text{ \AA}$ angegeben [123]. In Abb. 4.1b ist das Phasendiagramm [124] von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ dargestellt. Bei niedriger Kobaltdotierung ist $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ antiferromagnetisch und ein Metall. Nur für Dotierungen zwischen 3% und 17% tritt Supraleitung auf, das höchste T_c wird bei einer Dotierung von ungefähr 6,5% erreicht.

Seit der Entdeckung der Supraleitung in den Eisenpniktiden [126] wurden verschiedene Modelle entwickelt [129, 130], um das Phänomen theoretisch beschreiben zu können. Durch Bandstrukturrechnungen, die experimentell durch de Haas-van

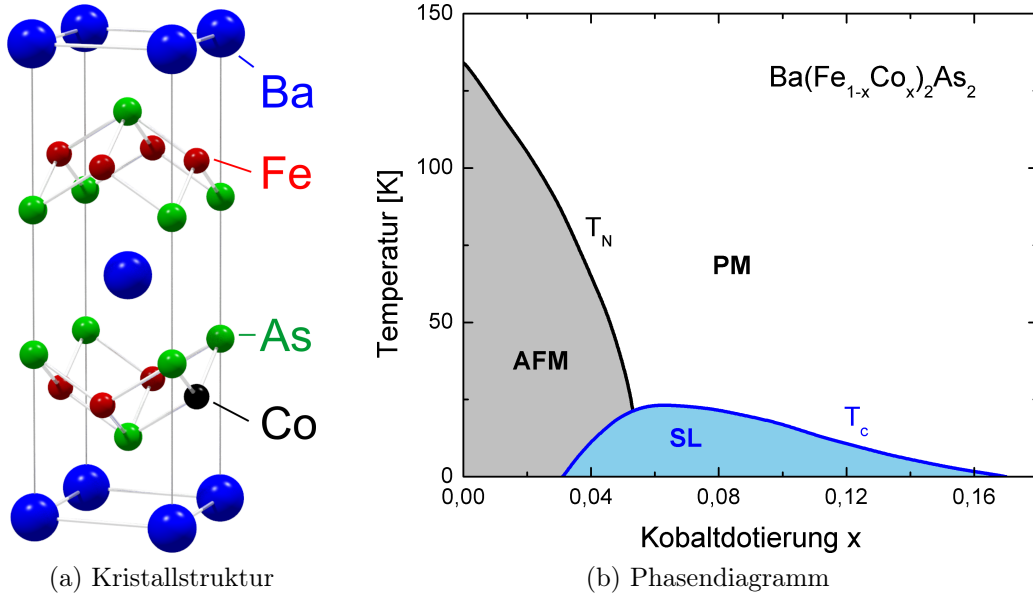
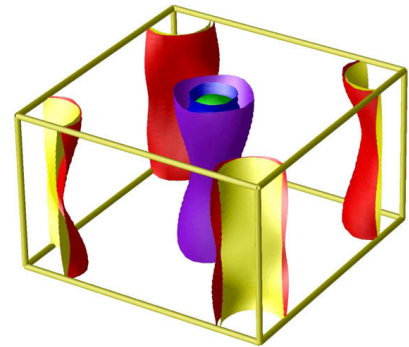


Abbildung 4.1.: (a) Kristallstruktur [123] und (b) Phasendiagramm [124] von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Volumenproben. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden Dünnschichtfilme aus optimal dotiertem $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ verwendet. In Dünnschichtfilmen treten Abweichungen zum obigen Phasendiagramm auf [125].

Alphen- und ARPES-Daten (engl: *angle-resolved photo-emission spectroscopy*) gestützt werden, ist die Form der Fermifläche bekannt [128]. In Abb. 4.2 sind die Fermiflächen von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ im reduzierten Zonenschema dargestellt. Nach wie vor kann die Frage nach der Symmetrie der Energielücke nicht genau beantwortet werden. Inzwischen geht man davon aus, dass sich das Vorzeichen des Ordnungsparameters Δ im reziproken Raum ändert [14]. In Abb. 4.3 sind die möglichen Szenarien der s_{\pm} -Wellensymmetrie gezeigt [14]. Im einfachsten Fall befindet sich um jeden Zylinder eine s -wellenartige Energielücke mit unterschiedlichem Vorzeichen (siehe Abb. 4.3a). Die Energielücke muss dabei nicht zwingend isotrop sein,

Abbildung 4.2: Die Fermiflächen von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ dargestellt im reduzierten Zonenschema. Berechnet wurden die Fermiflächen aus den Atompositionen mittels Dichtefunktionaltheorie [128]. Um den Γ -Punkt $(0; 0; 0)$ verhalten sich die Ladungsträger lochartig und um den M -Punkt $(\pi; \pi; 0)$ elektronenartig. Das Bild stammt aus [128].



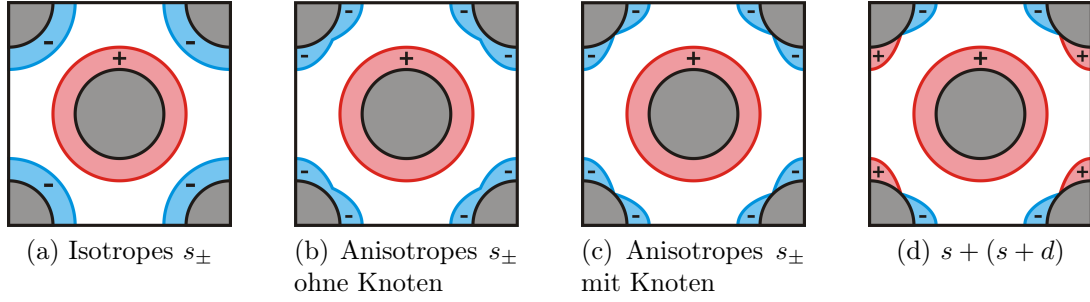


Abbildung 4.3.: Aufistung möglicher Energielückensymmetrien der Eisenpniktide im reziproken Raum der ersten Brillouinzone [14]. (a) - (c) Diese Symmetrien werden in der Literatur favorisiert. (d) Das $s + (s + d)$ -Modell ist eine interessante Alternative und kann die Symmetrien in (a) - (c) durch Variation des Anisotropieparameters darstellen.

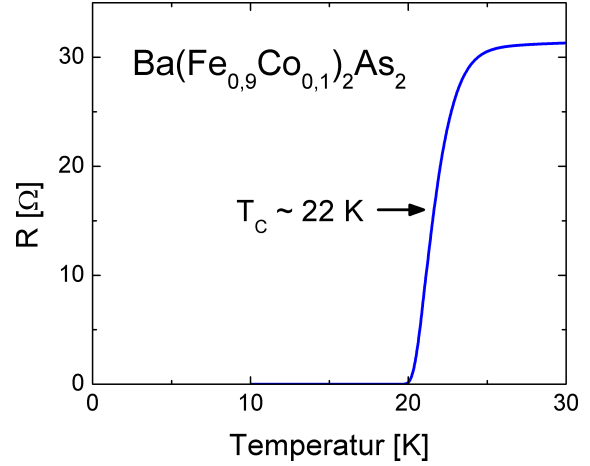
sondern kann wie in Abb. 4.3b angedeutet eine Anisotropie ohne Knoten aufweisen. Falls die Energielücke im Impulsraum stärker variiert, wie in Abb. 4.3c, können sogar Knoten auftauchen, an denen die Energielücke verschwindet. Die $s + (s + d)$ -Wellensymmetrie aus Abb. 4.3d stellt eine interessante Alternative dar. Mit dem $s + (s + d)$ -Modell können die drei vorangegangenen Symmetrien dargestellt werden [112, 131]. In Abschnitt 4.3 wird das $s + (s + d)$ -Modell vorgestellt.

Viele Experimente lassen sich mit einer Symmetrie ohne Knoten erklären [132–136]. ARPES-Messungen zeigen, dass die Energielücke in jeder Richtung erhalten bleibt [133, 134, 137, 138]. Die Messung der thermischen Leitfähigkeit bietet eine weitere Möglichkeit, um niederenergetische Quasipartikelanregungen in Supraleitern zu studieren. Auch solche Messungen an $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ zeigen eine nicht verschwindende Energielücke [139, 140].

Auf der anderen Seite wurden viele Experimente durchgeführt, die sich ohne Nullstellen in der Energielücke nicht erklären lassen [141–144]. Es wäre denkbar, dass die Energielückenfunktion der Eisenpniktide nicht universell ist. In diesem Fall würde die Wahl der Ausgangssubstanz und Dotierung darüber entscheiden, ob Nullstellen in der Energielücke auftreten. Um ein nicht universelles Verhalten beschreiben zu können, wurden Modelle mit relativ starker Coulombabstoßung innerhalb eines Bandes entwickelt. Je nach Ansatz und Voraussetzungen erhält man erweiterte s - ($\cos k_x \cos k_y$) oder d -Wellensymmetrie (d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$) [145–148]. Alle diese Modelle erlauben Nullstellen in der Energielücke.

Niederfrequente optische Messungen sind in der Lage, die Größe und Symmetrie der Energielücke in Supraleitern zu bestimmen. Es wurden bereits zahlreiche Infrarot- und THz-Messungen an Eisenpniktiden vorgestellt [149–157]. Die Ergebnisse wer-

Abbildung 4.4: Widerstand des untersuchten $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ -Films gemessen mit der Vierpunktmethode. Der Phasenübergang in den supraleitenden Zustand ist relativ breit und findet bei $T_c = 22\text{ K}$ (50 % Widerstandabfall) statt.



den kontrovers diskutiert; zurzeit gibt es keinen Konsens, weder über die Größe der Energielücke, die Anzahl der beteiligten Bänder noch deren Symmetrie. Etwa die Hälfte der genannten Publikationen beschreibt ihre Messdaten mit einem Zweibandmodell [149, 152–154, 156]. Es wird recht häufig von zusätzlicher Absorption unterhalb der Energielücke $2\Delta(T)$ berichtet [149, 151, 153, 156, 157]. Die angegebenen Energielücken in allen genannten Veröffentlichungen reichen von $15,5\text{ cm}^{-1}$ ($1,9\text{ meV}$) bis 157 cm^{-1} ($19,5\text{ meV}$). Dadurch variiert $2\Delta(0)/(k_B T_c)$ von 1 bis 9,2. Die Schwankungen sind deshalb so groß, weil in der Mehrzahl der Publikationen die Daten unter Annahme von isotropen Energielücken ausgewertet wurden. Trotz dieser erheblichen Schwankungen tritt in den gezeigten Messdaten die maximal gemessene Energielücke bei ungefähr 50 cm^{-1} oder etwas darüber in Erscheinung [149, 150, 152–157].

4.2. Ergebnisse

Für die THz-Messungen [15] standen zwei Dünnschichtfilme aus optimal dotiertem $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ als Proben zur Verfügung [125]. Die Filme werden durch Laserstrahlverdampfung (engl: *pulsed laser deposition*) von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ hergestellt. Die Laserablation wird mit einem 248 nm KrF-Laser in einer Hochvakuumkammer durchgeführt. Der Materialdampf bewegt sich durch das Vakuum und scheidet sich auf dem Substrat ab. Als Substrat wird (001)-orientiertes $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Al}_{0,65}\text{Ta}_{0,35}\text{O}_3$ (LSAT) verwendet, da dieses Trägermaterial für THz-Strahlung transparent ist [158]. Die Proben haben eine Größe von $10 \times 10\text{ mm}$ und sind $1,025\text{ mm}$ dick. Durch Röntgenbeugung in der Bragg-Brentano-Geometrie wird anschließend die Qualität der gewachsenen Filme bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die c -Richtung der Einheitszelle des Films senkrecht auf der Substratoberfläche steht. Die Größe der $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ -Einheitszelle im Film wird zu $a =$

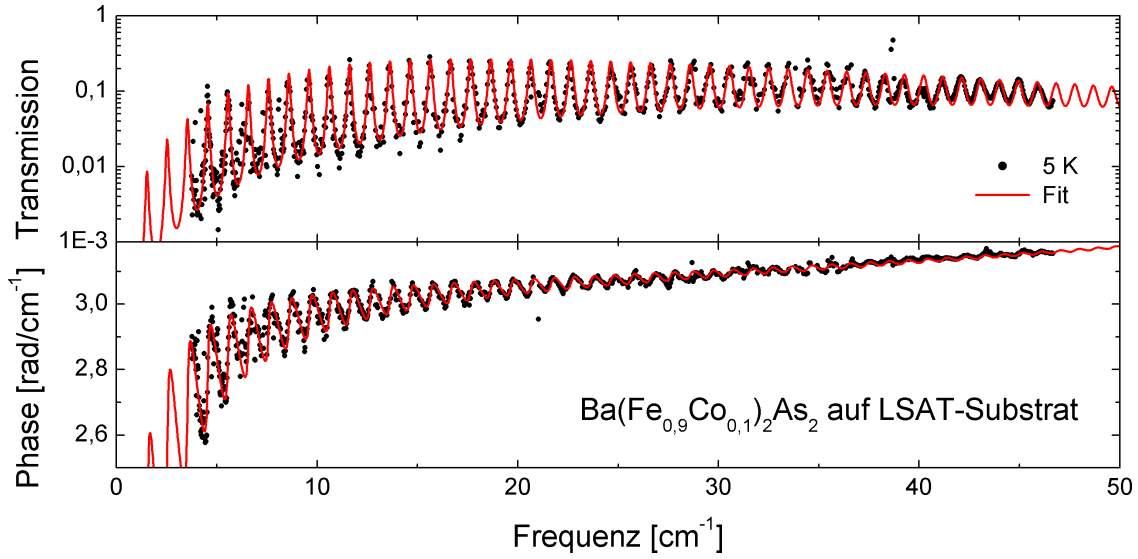
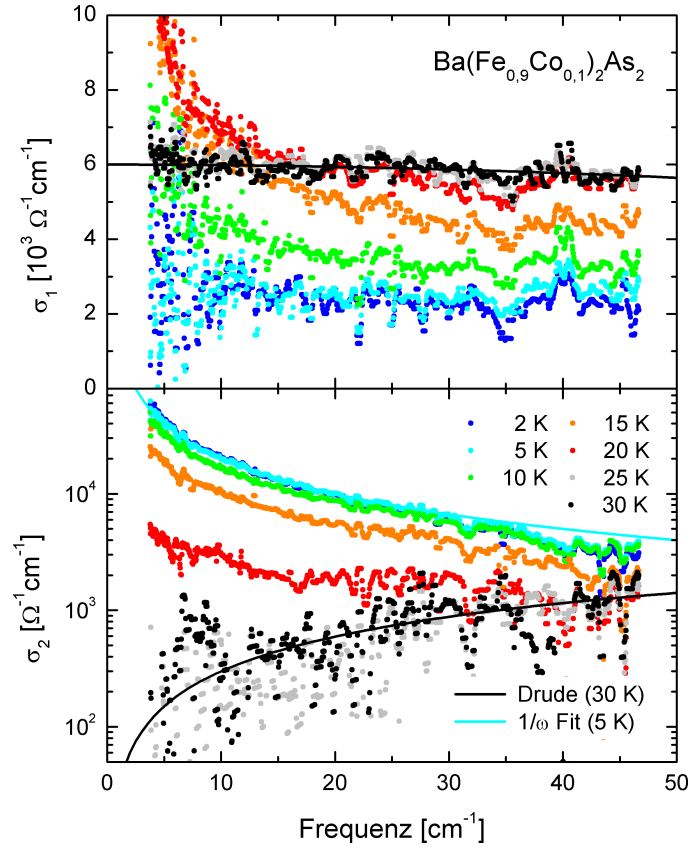


Abbildung 4.5.: Transmission und Phasenverschiebung eines $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ -Films. Im Vergleich zu den Messungen an $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ in Abb. 3.3 auf Seite 46 liegt keine Verfälschung durch Parasitärwellen vor. Im verwendeten Kryostaten erreichen Parasitärwellen ein Transmissionslevel von ungefähr 10^{-4} .

$b = (3,9582 \pm 0,0009) \text{ \AA}$ und $c = (12,988 \pm 0,002) \text{ \AA}$ angegeben [125]. Mittels Ellipsometrie wurde die Schichtdicke beider Filme zu 20 und 100 nm bestimmt. In der Ellipsometrie wird die Winkelabhängigkeit der Polarisation durch Reflexion gemessen. Die Filmdicke wird anschließend über die Fresnelgleichungen (A.2) aus der gemessenen winkelabhängigen Reflexion berechnet. Über vier Kontakte auf der Filmoberfläche wurde mit der Vierpunktmethode [104] der Widerstand $R(T)$ des Films gemessen. Wie in Abb. 4.4 zu sehen ist, wird der Film bei $T_c = 22 \text{ K}$ supraleitend.

Es wurden Transmission und Phasenverschiebung der beiden Filme und des Substrats als Funktion der Frequenz und der Temperatur gemessen. Beide Filme zeigen qualitativ das gleiche Verhalten. Die Transmission des dünneren Films (20 nm) ist deutlich höher und zeigt somit ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als der dickere Film (100 nm). Aus diesem Grund werden hier nur die Ergebnisse des dünneren Films gezeigt. In Abb. 4.5 ist die gemessene Transmission und Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz bei 5 K gezeigt. Der Fit wurde mit dem Zwei-flüssigkeitsmodell (siehe Abschnitt 2.4.2) angefertigt. Die deutlich sichtbaren Oszillationen in beiden gemessenen Größen werden durch Mehrfachreflektion innerhalb des Substrats verursacht. Mit dem in Abschnitt 2.3.4 beschriebenen Formalismus wird die optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ des Films berechnet. In Abb. 4.6 ist $\hat{\sigma}(\omega)$ für ausgewählte Temperaturen oberhalb und unterhalb von T_c aufgetragen.

Abbildung 4.6: Real- und Imaginärteil der optischen Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ für verschiedene Temperaturen ober- und unterhalb von T_c . Im Normalzustand wird die gemessene optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ sehr gut durch das Drude-Modell beschrieben. Knapp unterhalb von T_c bildet sich für $\nu \leq 15 \text{ cm}^{-1}$ ein Kohärenzpeak in $\sigma_1(\omega)$ aus. In $\sigma_2(\omega)$ entsteht im supraleitenden Zustand eine $1/\omega$ -Divergenz.



Im Normalzustand wird $\hat{\sigma}(\omega)$ sehr gut durch das Drude-Modell beschrieben, wenn für die Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{\text{dc}} = 6000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und für die Streurrate $\gamma = 200 \text{ cm}^{-1}$ verwendet wird. Aus der Streurrate ergibt sich die Streuzeit $\tau = 27 \text{ fs}$. σ_{dc} aus dem Drude-Fit stimmt ungefähr mit dem Ergebnis aus der Vierpunktmessung ($\sigma_{\text{dc}}^{\text{Vierpunkt}} = (dR(30 \text{ K})\pi/\ln 2)^{-1} \approx 3600 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) überein. Alternativ lässt sich die Streurrate ohne Verwendung eines Modells direkt über $\gamma = \sigma_1(\omega)\omega/\sigma_2(\omega)$ aus der optischen Leitfähigkeit gewinnen. Auf diesem Weg erhält man $\gamma = 175 \text{ cm}^{-1}$, in Übereinstimmung mit dem Drude-Fit. Durch die zunehmende Streuung der Datenpunkte in $\sigma_2(\omega)$ bei niedrigen Frequenzen wird der Fehler vergrößert. Über die Formel $\nu_{\text{pl}} = \sqrt{2\sigma_{\text{dc}}\gamma}$ ergibt sich für die Plasmafrequenz im Normalzustand $\nu_{\text{pl}} = 2,54 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (1,05 eV).

Unterhalb von $T_c = 22 \text{ K}$ wird der Metallfilm supraleitend. Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, beobachtet man eine stetige Abnahme von $\sigma_1(\omega)$ während weiter abgekühlt wird. Für einen Supraleiter mit isotroper Energielücke, wird bei $T = 0$ ein starker Anstieg in $\sigma_1(\omega)$ erwartet, wenn die Photonenenergie $\hbar\omega \geq 2\Delta(0)$ ist. Die gemessene optische Leitfähigkeit in Abb. 4.6 folgt diesem Verhalten nicht, das heißt,

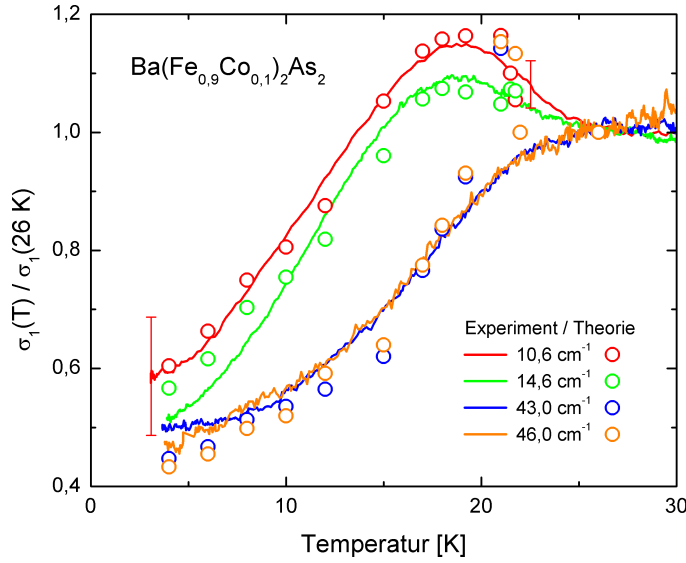


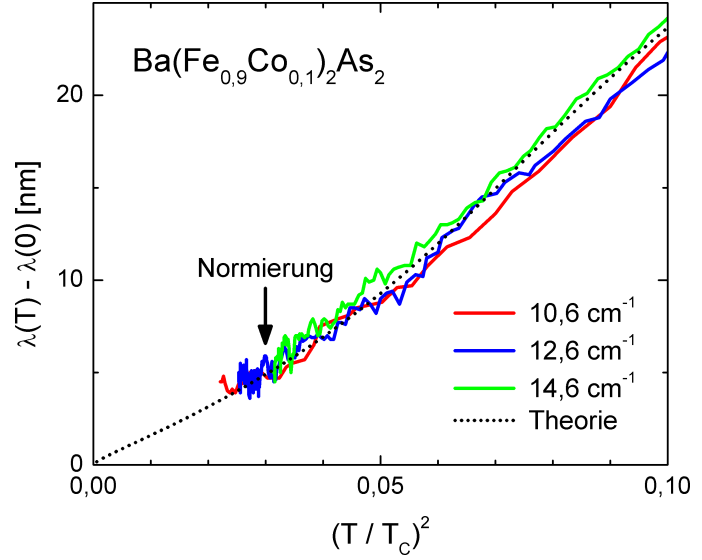
Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des Realteils der optischen Leitfähigkeit $\sigma_1(T)$ gemessen bei zwei hohen und zwei niedrigen Frequenzen. Alle Werte wurden mit der entsprechenden Leitfähigkeit im Normalzustand $\sigma_1(\omega, 26 \text{ K})$ normiert. Die Kreise sind theoretische Vorhersagen des $s + (s + d)$ -Modells.

dass die Energielücke¹ $\Delta(0)$ größer als $47/2 = 23,5 \text{ cm}^{-1}$ ($2,9 \text{ meV}$) sein muss. In der Literatur wird die optisch gemessene Energielücke für $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ mit $2\Delta(0) \geq 50 \text{ cm}^{-1}$ ($6,2 \text{ meV}$) angegeben [149, 150, 155, 156]. Aus dem Vorfaktor der $1/\omega$ -Divergenz in $\sigma_2(\omega)$ kann mit Gleichung (2.52) die Eindringtiefe λ berechnet werden. Für die Messung bei 2 K erhält man einen Wert von $\lambda = (450 \pm 20) \text{ nm}$. Die Plasmafrequenz des supraleitenden Kondensats $\omega_{\text{ps}} = 1,06 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (450 meV) ist über $\omega_{\text{ps}} = c_0/\lambda$ mit der Eindringtiefe λ verknüpft. Diese Werte stimmen mit Messungen anderer Gruppen überein [151, 159].

Betrachten wir nun die optische Leitfähigkeit in Abb. 4.6 genauer. $\sigma_1(\omega)$ verhält sich unter Abkühlung nicht für alle Frequenzen monoton. Unterhalb von 15 cm^{-1} steigt die Leitfähigkeit erst an, bevor sie bei noch tieferen Temperaturen unter den Wert im normalleitenden Zustand fällt. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurden Transmissions- und Phasenmessungen bei fester Frequenz durchgeführt, während die Probe abgekühlt wurde. Die Auswertung dieser Messungen für zwei hohe und zwei niedrige Frequenzen ist in Abb. 4.7 gezeigt. Es wird das Bild der frequenzabhängigen Messungen bestätigt. Bei niedrigen Frequenzen wird ein Kohärenzpeak in σ_1 beobachtet, wie er in Abschnitt 2.4.3 beschrieben wird. Des weiteren kann aus den temperaturabhängigen Messungen die Eindringtiefe λ ermittelt werden. In Abb. 4.8 ist die Änderung der Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Unterhalb von $T < 0,2T_c$ folgt die Eindringtiefe eindeutig einem Potenzgesetz. Aus Abb. 4.8 ist zu sehen, dass der Exponent etwas größer als 2 ist, in Übereinstimmung mit Mikrowellenmessungen anderer Arbeitsgruppen [160, 161].

¹Oder eine der Energielücken in einem Mehrbandsupraleiter

Abbildung 4.8: Gemessene Änderung der Eindringtiefe $\lambda(T)$ als Funktion der Temperatur. Die theoretische Linie wurde für $\omega = 0$ im $s + (s + d)$ -Modell berechnet. Der Pfeil markiert die Stelle $((T/T_c)^2 = 0,03)$ an der Theorie und Experiment abgeglichen wurden. Durch Variation von T_c innerhalb der Grenzen des beobachteten ΔT_c kann die Normierung sogar umgangen werden.



4.3. Das $s + (s + d)$ -Modell

Die gemessene optische Leitfähigkeit wurde von Prof. Schachinger mit dem von ihm mitentwickelten Zweibandmodell für Eisenpniktide verglichen [112, 131, 162]. Die Fermiflächen der Eisenpniktide sind annähernd zylindrisch und sind in Abb. 4.2 gezeigt [128]. Am Γ -Punkt ($\vec{k} = (0; 0; 0)$) verhalten sich die Ladungsträger auf den Fermiflächen lochartig und am M -Punkt ($\vec{k} = (\pi; \pi; 0)$) elektronenartig. Im Rahmen des Zweibandmodells wird angenommen, dass sich auf jedem Zylinder² eine separate Energielücke ausbildet. Auf der lochartigen Fermifläche bildet sich im supraleitenden Zustand eine isotrope s -wellenartige Energielücke Δ_A aus. Für die elektronenartige Fermifläche ist die Situation komplizierter. In dem Modell wird angenommen, dass diese Energielücke $\Delta_B = \Delta_s + \Delta_d \sqrt{2} \cos 2\theta$ eine Superposition aus $s + d$ -Welle ist. Der Anisotropieparameter α beschreibt die Gewichtung von s - und d -Welle über die Gleichungen $\Delta_s = \alpha \Delta_0$ und $\Delta_d = \sqrt{1 - \alpha^2} \Delta_0$, mit dem über den reziproken Raum gemittelten Wert der Energielücke $\Delta_0 = \sqrt{\langle \Delta_B^2(\theta) \rangle_\theta}$. Die tatsächliche Verteilung von s - und d -Welle ist nicht mit dem Anisotropieparameter α zu verwechseln, obwohl beide eng miteinander verknüpft sind. Der s -Anteil an der $s + d$ -Superposition ist durch $X_s = \alpha / (\alpha + \sqrt{1 - \alpha^2})$ gegeben. Schlussendlich lautet die vollständige Formel für die Energielücke der elektronenartigen Fermifläche

$$\Delta_B = \alpha \Delta_0 + \sqrt{1 - \alpha^2} \Delta_0 \sqrt{2} \cos 2\theta. \quad (4.1)$$

²Die jeweils sehr nahe beieinander liegenden Fermiflächen werden zusammengefasst.

	lochartige Fermifläche		elektronenartige Fermifläche	
	diese Arbeit	Wu <i>et al.</i>	diese Arbeit	Wu <i>et al.</i>
Wichtung	$x = 20 \%$	$x = 25 \%$	$x = 80 \%$	$x = 75 \%$
Energielücke	$\Delta_A = 3 \text{ meV}$	$\Delta_A = 2,5 \text{ meV}$	$\Delta_0 = 8 \text{ meV}$	$\Delta_0 = 7,5 \text{ meV}$
Streurrate	$\gamma = 22 \text{ meV}$	$\gamma = 31,4 \text{ meV}$	$\gamma = 22 \text{ meV}$	$\gamma = 31,4 \text{ meV}$
Anisotropie	—	—	$\alpha = 0,45$	$\alpha = 0,51$
s -Anteil	100 %	100 %	$X_s = 33,5 \%$	$X_s = 37 \%$

Tabelle 4.1.: Fitparameter des $s + (s + d)$ -Modells für die berechneten Kurven in Abb. 4.7. Die Angaben von Wu *et al.* stammen aus Reflektionsmessungen an $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,92}\text{Co}_{0,08})_2\text{As}_2$ -Volumenproben und wurden ebenfalls im Rahmen des $s + (s + d)$ -Modells berechnet [153]. Die Übereinstimmung trotz unterschiedlicher Proben und Messmethoden ist sehr gut.

Es ist offensichtlich, dass Δ_B an manchen Stellen im reziproken Raum verschwinden kann. Mit den Bedingungen $\Delta_B \stackrel{!}{=} 0$ und $0 \leq \alpha \leq 1$ erhält man

$$\alpha = \frac{\sqrt{2} \cos 2\theta}{\sqrt{1 + 2 \cos^2 2\theta}} \quad (4.2)$$

durch Umstellen der Gleichung (4.1). Δ_B bildet somit für $\alpha \leq \sqrt{2/3}$ Knoten in der Energielücke aus. Mit diesem Modell ist es möglich, die Energielückensymmetrien aus den Abb. 4.3a - 4.3c zu realisieren. Einen Überblick über weitere Symmetrien gibt Abschnitt 2.1.5.

Die gesamte optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega, T)$ ist die Summe der gewichteten Leitfähigkeiten

$$\hat{\sigma}(\omega, T) = x\hat{\sigma}_{h+}(\omega, T) + y\hat{\sigma}_{e-}(\omega, T), \quad \text{mit} \quad x + y \stackrel{!}{=} 1 \quad (4.3)$$

auf den beiden Fermiflächen. Jede Energielücke folgt in ihrer Temperaturabhängigkeit dem aus der BCS-Theorie bekannten Verlauf. Der experimentell ermittelte Phasenübergang in den supraleitenden Zustand findet für die hier untersuchte Probe nicht an einer definierten Temperatur statt, sondern erstreckt sich über ein Temperaturintervall. Für die kritische Temperatur $T_c = 22 \text{ K}$ wurde deshalb der Mittelpunkt dieses Übergangs gewählt.

Nur für niedrige Frequenzen ist der Einfluss der normalleitenden Elektronen auf $\hat{\sigma}(\omega, T)$ vernachlässigbar. Aus diesem Grund beginnt die Analyse der temperaturabhängigen Messungen bei der niedrigsten Frequenz, nämlich 318 GHz ($10,6 \text{ cm}^{-1}$).

Es muss nun der Parametersatz aus den Energielücken (Δ_A , Δ_0), dem s -Anteil an der anisotropen Energielücke (X_s bzw. α) und der Wichtung (x und y) gefunden werden, mit dem die in Abb. 4.7 gezeigte normierte optische Leitfähigkeit bestmöglich beschrieben wird. Die größte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wird mit den Werten aus Tabelle 4.1 erreicht. Für die drei anderen Frequenzen folgt die berechnete Leitfähigkeit dem experimentellen Verlauf ohne weitere Anpassungen am Modell vornehmen zu müssen. Wie in Abb. 4.7 zu sehen ist, reproduziert das $s + (s + d)$ -Modell sehr gut den beobachteten Kohärenzpeak in $\sigma_1(T)$ für die beiden niedrigen Frequenzen. Auch für die beiden hohen Frequenzen werden Kohärenzpeaks bei $T \approx 21,5$ K vorausgesagt. Sie können jedoch experimentell nicht beobachtet werden, da sich diese Temperatur mitten im supraleitenden Übergang befindet, die Theorie jedoch einen scharfen Phasenübergang bei $T_c = 22$ K annimmt. Dessen ungeachtet reproduziert das $s + (s + d)$ -Modell auch für die beiden hohen Frequenzen sehr gut den experimentellen Verlauf von $\sigma_1(T)$ für $T \leq 20$ K.

Aus Tabelle 4.1 ist zu entnehmen, dass der Anisotropieparameter $\alpha = 0,45 \leq \sqrt{2/3}$ beträgt und somit Nullstellen erlaubt. Dieses Ergebnis scheint den Messungen von Tanatar *et al.* zu widersprechen [139], die bei sehr tiefen Temperaturen um 50 mK eine Energielücke ohne Nullstellen beobachtet haben. Mishra *et al.* haben in ihrer Publikation beschrieben, wie durch Streuung Nullstellen in der Energielücke „angehoben“ werden können [111]. Da Streuprozesse zu einer Mittelung der Energielücke im Impulsraum führen, kann sich eine endliche Energielücke ausbilden. Carbotte und Schachinger konnten später zeigen, dass dieser Mechanismus auch im verwendeten $s + (s + d)$ -Modell funktioniert, wenn der isotrope Anteil der Energielücke groß genug ist [112]. Im Rahmen des $s + (s + d)$ -Modells hängt die Fähigkeit Nullstellen „anzuheben“ nicht nur von der Streurate ab, sondern wird durch die Temperatur mit beeinflusst. Bei sehr tiefen Temperaturen kann sich eine kleine Energielücke im Realteil der optischen Leitfähigkeit ausbilden (durch Streuprozesse „angehoben“ werden). Bei höheren Temperaturen wird diese „angehobene“ Energielücke durch thermisch angeregte Elektronen verwischt und es kommen wieder die Nullstellen der Energielücke zum Vorschein [112].

In Abb. 4.8 wurde bereits die Temperaturabhängigkeit der Änderung der Eindringtiefe gezeigt. Im Rahmen des $s + (s + d)$ -Modells kann die Größe $\Delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0)$ für niedrige Temperaturen im Grenzfall $\omega = 0$ berechnet werden [163]. Das Ergebnis dieser Rechnung ist ebenfalls in Abb. 4.8 gezeigt. Für $(T/T_c)^2 \leq 0,1$ ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment perfekt. Bei höheren Temperaturen und Frequenzen spielt der zunehmende Einfluss der normalleitenden Elektronen auf σ_2 (und somit auch auf λ) eine immer größere Rolle, und es treten Abweichungen zum angenommenen Grenzfall auf.

Eine alternative Erklärung für das beobachtete Potenzverhalten der Eindringtiefe $\Delta\lambda(T) \propto T^2$ liefern Vorontsov *et al.* [164]. In dieser Veröffentlichung wurde der

Einfluss der s_{\pm} -Wellensymmetrie auf die Eindringtiefe $\lambda(T)$ analysiert. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass starke Interbandstreuung viele Cooper-Paare aufbricht und deshalb zu Nullstellen in der Energielücke führt. Dies führt wiederum dazu, dass die Eindringtiefe $\lambda(T)$ für niedrige Temperaturen einem Potenzverhalten proportional zu T^2 folgt. Laut Vorontsov *et al.* hat Interbandstreuung auf die s_{\pm} -Wellensymmetrie den selben Einfluss wie magnetische Verunreinigungen auf einen konventionellen s -Wellensupraleiter [164]. Ich möchte jedoch darauf hinweisen, dass Nicol und Carbotte den Einfluss von magnetischen Verunreinigungen auf die optische Leitfähigkeit für einen klassischen s -Wellensupraleiter berechnet haben [165, 166]. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass Nullstellen (starke Paarbrechung) in der Energielücke den Kohärenzpeak stark unterdrücken. Dies steht jedoch in direktem Widerspruch zu dem von uns beobachteten Kohärenzpeak in $\sigma_1(T)$. Es ist anzunehmen, dass beide Effekte, also Anisotropie in der Energielücke und Paarbrechung durch Streuung, die optische Leitfähigkeit der Eisenpniktide beeinflussen. Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es kein theoretisches Modell für die optische Leitfähigkeit, welches beide Aspekte berücksichtigt.

Eine einfache Herleitung, dass die Anisotropie der Energielücke den größeren Einfluss hat, stammt von Lobo *et al.* [156]: Vorontsov *et al.* schätzen, dass das T_c in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ durch Streuung an magnetischen Verunreinigungen auf 30-60 % des ursprünglichen Wertes abgesenkt wird. Bei den genannten magnetischen Verunreinigungsgraden verbleiben ungefähr 3-8 % der Elektronen unterhalb der Energielücke [166] im Normalzustand. In den Messungen von Lobo *et al.* verbleiben im supraleitenden Zustand jedoch etwa 25 % der normalleitenden Elektronen [156]. Die verbleibende Differenz wird der Anisotropie der Energielücke zugeschrieben.

4.4. Zusammenfassung

Es wurden optische Transmissions- und Phasenmessungen an $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ -Dünnschichtfilmen auf LSAT-Substraten durchgeführt. Der abgedeckte Frequenz- und Temperaturbereich reicht von 110 GHz ($3,75 \text{ cm}^{-1}$) bis 1,4 THz (47 cm^{-1}) und von 2 bis 30 K. Aus den gemessenen Transmissions- und Phasendaten wurde die komplexe optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega, T)$ von $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ bestimmt.

Im Normalzustand wird $\hat{\sigma}(\omega)$ sehr gut durch das Drude-Modell beschrieben, wenn $\sigma_{\text{dc}} = 6000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma = 200 \text{ cm}^{-1}$ ($\tau = 27 \text{ fs}$) verwendet wird. σ_{dc} aus dem Drude-Fit stimmt ungefähr mit dem Ergebnis aus der Vierpunktmessung ($\sigma_{\text{dc}}^{\text{Vierpunkt}} \approx 3600 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) überein. Die Plasmafrequenz im Normalzustand beträgt $\nu_{\text{pl}} = 2,54 \times 10^{14} \text{ Hz}$ (1,05 eV).

Unterhalb von $T_c = 22\text{ K}$ wird $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ supraleitend und es wird die für Supraleitung charakteristische Abnahme in $\sigma_1(\omega)$ beobachtet. Für Frequenzen unterhalb von 450 GHz (15 cm^{-1}) und Temperaturen knapp unter T_c bildet sich ein Kohärenzpeak in $\sigma_1(\omega)$ aus. Um den Kohärenzpeak genauer zu untersuchen, wurden zusätzlich optische Messungen als Funktion der Temperatur bei fester Frequenz durchgeführt. In diesen Messungen wird der Kohärenzpeak ebenfalls beobachtet. Für niedrige Temperaturen ($T < 0,2T_c$) folgt die Eindringtiefe $\lambda(T)$ einem Potenzgesetz, dessen Exponent etwas größer als 2 ist. Die Eindringtiefe wird zu $\lambda(0) = (450 \pm 20)\text{ nm}$ abgeschätzt.

Die experimentellen Daten wurden von Prof. Schachinger mit dem $s + (s + d)$ -Modell analysiert. Das $s + (s + d)$ -Modell kann den beobachteten Kohärenzpeak in $\sigma_1(T)$ für niedrige Frequenzen vollständig reproduzieren. Für hohe Frequenzen wird der Verlauf in $\sigma_1(T)$ für $T \leq 20\text{ K}$ sehr gut wiedergegeben. Für $T \approx 21,5\text{ K}$ sagt die Theorie einen Kohärenzpeak voraus, der jedoch experimentell nicht beobachtet werden kann, da sich diese Temperatur schon im supraleitenden Übergangsbereich befindet. Des Weiteren ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die Temperaturabhängigkeit der Eindringtiefe $\lambda(T) - \lambda(0)$ für $(T/T_c)^2 \leq 0,1$ perfekt. Mit dem $s + (s + d)$ -Modell können alle Beobachtungen reproduziert werden. Hervorzuheben ist, dass das $s + (s + d)$ -Modell mit einem sehr ähnlichen Parametersatz die Reflektionsmessungen von Wu *et al.* an $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,92}\text{Co}_{0,08})_2\text{As}_2$ -Volumenproben beschreibt.

Auf den ersten Blick scheint das hier vorgestellte Ergebnis den Messungen einer endlichen Energielücke von Tanatar *et al.* zu widersprechen. Mishra *et al.* haben in ihrer Publikation beschrieben, wie durch Streuung Nullstellen in der Energielücke „angehoben“ werden können und sich eine endliche Energielücke ausbildet. Carbotte und Schachinger konnten später zeigen, dass dieser Mechanismus auch im verwendeten $s + (s + d)$ -Modell auftritt und von der Temperatur abhängt. Es findet ein komplexes Wechselspiel zwischen Streuprozessen und thermisch angeregten Elektronen statt. Bei sehr tiefen Temperaturen kann sich eine kleine Energielücke im Realteil der optischen Leitfähigkeit ausbilden. Bei höheren Temperaturen jedoch wird die durch Streuprozesse „angehobene“ Energielücke abgebaut und weist Nullstellen auf.

In der Literatur wird für die Eisenpniktide das s_{\pm} -Modell favorisiert. Für die s_{\pm} -Wellensymmetrie wird eine exponentiell ansteigende Eindringtiefe erwartet. In dieser Arbeit wurde aber ein quadratisches Potenzverhalten beobachtet. Durch Interbandstreuung kann das beobachtete Verhalten von $\Delta\lambda(T) \propto T^2$ erklärt werden. Interbandstreuung hat auf die s_{\pm} -Wellensymmetrie den selben Einfluss wie magnetische Verunreinigungen auf einen konventionellen s -Wellensupraleiter. Durch magnetische Verunreinigungen wird jedoch der Kohärenzpeak in klassischen s -Wellensupraleitern unterdrückt. Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es kein vollständiges s_{\pm} -

Modell für die optische Leitfähigkeit. Aus den oben genannten Gründen ist jedoch anzunehmen, dass das s_{\pm} -Modell den beobachteten Kohärenzpeak in σ_1 und das Potenzverhalten von $\lambda(T)$ nicht gleichzeitig erklären kann.

5. Undotiertes T' - Pr_2CuO_4

Es ist schwieriger, eine
vorgefasste Meinung zu
zertrümmern als ein Atom.

(Albert Einstein)

5.1. Undotierte supraleitende Kuprate?

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der THz-Messungen an Pr_2CuO_4 vorgestellt [172]. Pr_2CuO_4 gehört zur Gruppe der Kuprate, deren generelle Struktur durch $R_2\text{CuO}_4$ beschrieben wird, wobei R ein Metall der Seltenen Erden ist. Die elektrische Leitfähigkeit der Kuprate wird durch das Mott-Hubbard-Modell beschrieben [173, 174]. In diesem Modell wird ein Festkörper als periodische Anordnung von Gitterplätzen beschrieben. Auf jedem Gitterplatz sind aufgrund des Pauli-Prinzips zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin erlaubt. Die elektrische Leitfähigkeit kommt zustande indem Elektronen benachbarte Gitterplätze einnehmen können. Dieser Elektronentransport steht in direkter Konkurrenz mit dem Coulomb-Abstoßungsterm zwischen benachbarten Gitterplätzen des Mott-Hubbard-Modells, der den Ladungstransport unterbinden will. In diesem Modell sind undotierte Kuprate elektrische Isolatoren. In der Literatur hat sich der experimentelle Konsens gebildet, dass undotierte Kuprate Isolatoren sind. In Abb. 5.1b ist exemplarisch das Phasendiagramm von Cer dotierten Nd_2CuO_4 -Volumenkristallen gezeigt, da das vollständige Phasendiagramm für Pr_2CuO_4 noch nicht publiziert wurde. In undotierten $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ -Volumenproben tritt keine Supraleitung auf.

Im Jahr 2009 haben Matsumoto *et al.* über Supraleitung an dünnen Filmen aus undotiertem $R_2\text{CuO}_4$ berichtet [175]. Die verwendeten Filme wurden durch chemisches Abscheiden aus einer Lösung auf ein Substrat aufgewachsen. Es wurden supraleitende Übergangstemperaturen von bis zu 30 K beobachtet, allerdings nur wenn die Filme T' -Struktur aufwiesen. Das Phasendiagramm der T' -Struktur ist in Abb. 5.1b zu sehen. Nach bisherigem Kenntnisstand bildet die T' -Struktur keine magnetische Ordnung aus. In Abb. 5.1a ist der Unterschied zwischen der T - und T' -Struktur dargestellt. In der T' -Struktur liegen keine Sauerstoffatome auf den

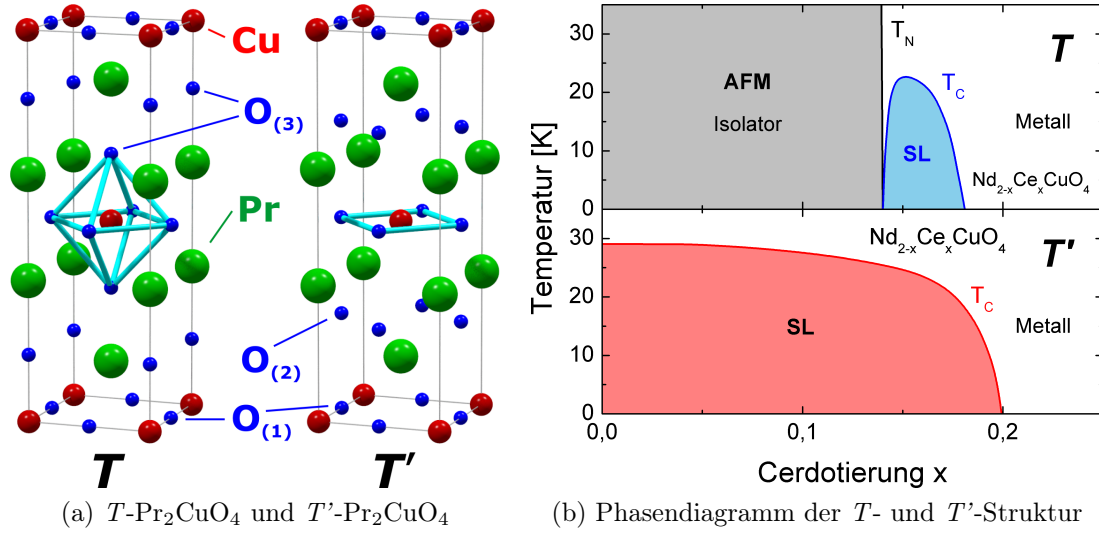


Abbildung 5.1.: (a) Kristallstrukturen von T - Pr_2CuO_4 und T' - Pr_2CuO_4 . Beide Strukturen unterscheiden sich nur durch die Anordnung ihrer Sauerstoffatome. (b) Phasendiagramme der T - und T' -Struktur für $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [167–171]. Sauerstoff auf der O₍₃₎-Position wird für die antiferromagnetische Ordnung verantwortlich gemacht [167]. Das entsprechende T' -Phasendiagramm für das in dieser Arbeit untersuchte Pr_2CuO_4 wurde noch nicht publiziert.

Achsen der Einheitszelle (O₍₃₎). Versuche von Sekitani *et al.* legen nahe, dass der O₍₃₎-Sauerstoff für Streuung und Paarbrechung im supraleitenden Zustand verantwortlich sein könnte [176]. Bemerkenswerterweise konnten *ab initio* Rechnungen (LDA + DMFT, engl: *local-density approximation + dynamical mean-field theory*) zeigen, dass sich beide Strukturen in ihren elektronischen Eigenschaften unterscheiden [177, 178]. Die *ab initio* Rechnungen ergeben, dass die T -Struktur isolierend und die T' -Struktur metallisch ist. Eine langreichweitige magnetische Ordnung konkurriert mit dem metallischen Grundzustand [177, 178]. Bis zum jetzigen Zeitpunkt gelang es nicht, supraleitende Einkristalle der T' -Struktur zu züchten, da ein Substrat zur Strukturstabilisation benötigt wird. Einkristallproben sind allerdings nötig, um anhand weiterer Experimente wie z. B. Neutronenstreuung, Isotopeneffekt und Stöchiometrie die Rolle des Sauerstoffs und der Struktur aufzuklären. Dennoch ist aus Neutronenstreuung an $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+y}$ bekannt, dass während des Herstellungsprozesses überwiegend der Sauerstoff auf den Achsen der Einheitszelle (O₍₃₎) entfernt wird [179, 180].

Es wurden mehrfach Publikationen veröffentlicht, in denen die Synthese von T' - Pr_2CuO_4 in Einkristallform gelungen ist [174, 181, 182]. Diese Autoren haben keine Anzeichen von Supraleitung in ihren T' - Pr_2CuO_4 Proben gefunden. Im Moment wird vermutet, dass geringe Restmengen an O₍₃₎-Sauerstoff die Supraleitung ver-

hindern [167]. Die T' -Einheitszelle ist tetragonal und gehört zur Symmetriegruppe I4/mmm. Ihre Größe wird einheitlich mit $a = b \approx (3,95 \pm 0,01) \text{ \AA}$ angegeben [174, 175, 181–183]. Für die c -Achse ist die Variation der Literaturdaten sehr groß. Es werden je nach Publikation $c = 12,15 - 12,23 \text{ \AA}$ angegeben. Matsumoto *et al.* vermuten, dass der c -Abstand größer wird, wenn Sauerstoff auf den Achsen der Einheitszelle ($O_{(3)}$) angelagert wird [175]. Nur mit einem Abstand von $12,18 \text{ \AA} \leq c \leq 12,22 \text{ \AA}$ wird Supraleitung beobachtet; das Optimum liegt bei $c = 12,19 - 12,20 \text{ \AA}$. Die Ergebnisse von Matsumoto *et al.* werden in der Literatur kritisch gesehen. Zhao *et al.* vermuten, dass das undotierte T' -Pr₂CuO₄ in Wirklichkeit zu wenig Sauerstoff enthält [184]. Demnach übernimmt der Sauerstoff die Rolle einer Dotiersubstanz [169]. Dieser Kritikpunkt ist den Autoren durchaus bewusst [185]. Überraschend ist dagegen die Beobachtung von Supraleitung in T' -Gd₂CuO₄ durch Matsumoto *et al.* [175]. Gd₂CuO₄ wird unter beliebiger Ce-Dotierung nicht supraleitend [186, 187] und bildet eine Ausnahme in der Kupratfamilie. Erst durch die T' -Struktur wird Gd₂CuO₄ supraleitend [175].

5.2. Optische Messungen an T' -Pr₂CuO₄-Filmen

Das Ziel der durchgeführten THz-Messungen war es, die Symmetrie der Energielücke zu bestimmen. Es stand keine Probenserie mit variierendem Sauerstoffgehalt zur Verfügung. Die verwendeten Filme bestanden aus undotiertem T' -Pr₂CuO₄ aufgewachsen in c -Richtung auf ein (110)-orientiertes Substrat aus DyScO₃. Durch Röntgenbeugung wurde die T' -Struktur bestätigt. Das Substrat ist ein Metalloxid und durchsichtig für THz-Strahlung. Die Proben hatten eine Größe von $5 \times 5 \text{ mm}$, das Substrat war $0,5 \text{ mm}$ dick und die Filmdicke betrug maximal 80 nm [172]. Die genaue Filmdicke konnte trotz Verwendung zweier Messmethoden (Profilometer und Rastertransmissionselektronenmikroskop) nicht genauer als auf 40 bis 80 nm bestimmt werden. Eine unterschiedliche Filmdicke beeinflusst jedoch nur die beobachteten Absolutwerte und hat keinen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit. Alle Rechnungen wurden unter Annahme einer Filmdicke von 80 nm durchgeführt.

Es wurden vier Kontakte an der Filmoberfläche angebracht, um mit der Vierpunktmethode [104] den spezifischen Widerstand ρ des Filmes zu bestimmen. In Abb. 5.2a ist der spezifische Widerstand über der Temperatur aufgetragen. Der supraleitende Übergang ist scharf ($\Delta T < 1 \text{ K}$) und findet bei $T_c = 27,2 \text{ K}$ (50 % Widerstandabfall) statt. Auffällig ist der quadratische Anstieg von $\rho(T)$ oberhalb von T_c für den gezeigten Temperaturbereich. Babushkina *et al.* berichten ebenfalls von einem quadratischen Anstieg des spezifischen Widerstandes in einem anderen Kuprat [188].

Bevor die optischen Messungen beginnen konnten, musste der Film auf dem Probenstab montiert werden. Dies muss sehr schnell geschehen, da ansonsten Luftsau-

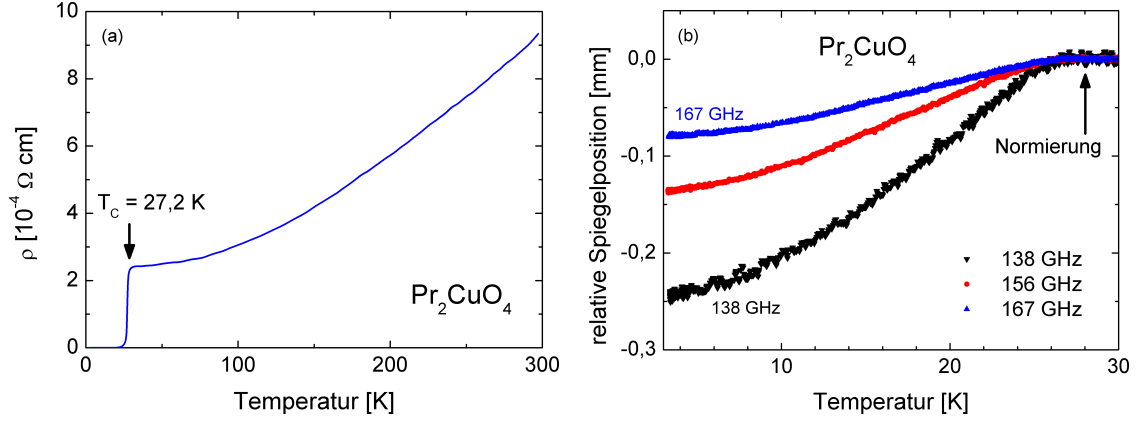


Abbildung 5.2.: (a) Spezifischer Widerstand des untersuchten T' - Pr_2CuO_4 -Films. Auffällig ist der quadratische Anstieg von $\rho(T)$ oberhalb von T_c . (b) Gemessene Spiegelpositionsänderung für drei ausgewählte Frequenzen. Alle Messdaten wurden auf den Normalzustand bei 28 K normiert.

erstoff auf den $\text{O}_{(3)}$ -Positionen des T' - Pr_2CuO_4 -Films eingelagert wird. Geschieht dies, werden die supraleitenden Eigenschaften zerstört. Es wurden Transmission und Phasenverschiebung der Filme und des Substrats als Funktion der Frequenz und der Temperatur gemessen. Abb. 5.2b zeigt die gemessene Spiegelpositionsänderung für drei ausgewählte Frequenzen. Unterhalb von $T_c = 27,2 \text{ K}$ wird der Film supraleitend, und der Meißner-Effekt wird durch die Phasenabsenkung beobachtet. In den frequenzabhängigen Spektren wird qualitativ das in Abschnitt 2.4.3 auf Seite 37 beschriebene Verhalten für niedrige Frequenzen ($\leq 180 \text{ GHz}$) beobachtet. Im Normalzustand zeigt der Film ein metallisches Verhalten dessen Eigenschaften mit dem Drude-Modell modelliert werden können. Für den statischen Grenzfall stimmt die Drude-Leitfähigkeit mit dem Kehrwert des spezifischen Widerstand aus der Vierpunktmessung ungefähr überein. Aus der $1/\omega$ -Divergenz im supraleitenden Zustand lässt sich die Eindringtiefe zu $\lambda(T \rightarrow 0) = (1,8 \pm 0,2) \mu\text{m}$ extrapolieren. Dieser Wert ist erstaunlich hoch verglichen mit anderen Kupraten bei ähnlichem T_c [189, 190]. Die Plasmafrequenz der supraleitenden Elektronen lässt sich aus der Eindringtiefe zu $\omega_{\text{ps}} = c/\lambda = 26,6 \text{ THz}$ (110 meV) abschätzen. Aus der geringen Plasmafrequenz und der hohen gemessenen Eindringtiefe folgt unmittelbar, dass die Dichte des supraleitenden Kondensats sehr klein ist.

5.3. Eindringtiefe

Aus den temperaturabhängigen Messungen bei fester Frequenz können genauere Rückschlüsse gezogen werden, da hier relative Änderungen gemessen werden, die

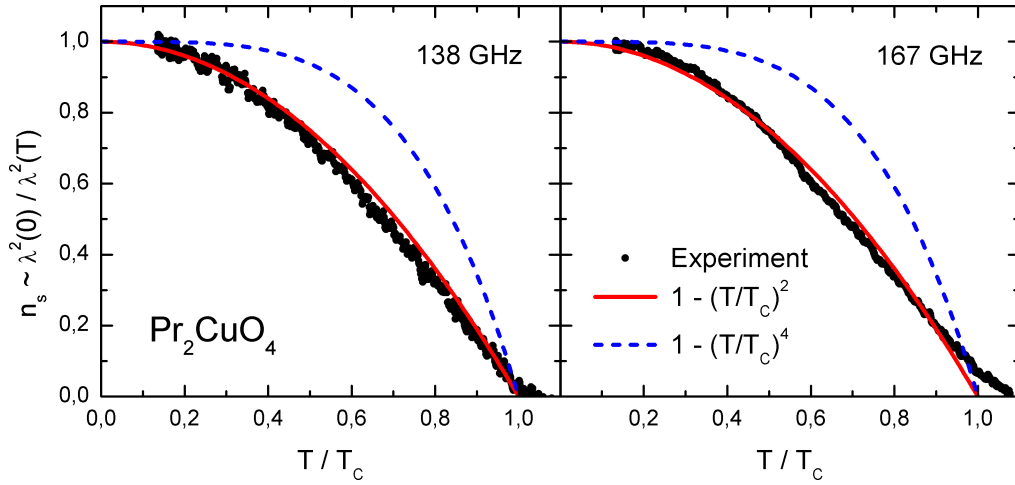


Abbildung 5.3.: Temperaturabhängigkeit des normierten Anteils der supraleitenden Ladungsträger für zwei verschiedene Frequenzen. Die blaue, gestrichelte Linie ist die einfache Approximation einer isotropen Energielücke, während die rote, durchgezogene Linie eine d -Wellensymmetrie beschreibt.

durch stehende Wellen nicht beeinflusst werden. Der Temperaturverlauf der Eindringtiefe $\lambda(T)$ erlaubt es, auf den normierten Anteil der supraleitenden Elektronen $n_s = \lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ zu schließen. In Abb. 5.3 ist der Temperaturverlauf von n_s für 138 und 167 GHz dargestellt. Für eine einfache Approximation einer isotropen Energielücke gilt $n_s = 1 - (T/T_c)^4$, sowie $n_s = 1 - (T/T_c)^2$ für eine d -wellenartige Energielücke [8, 191]. Die experimentellen Daten für T' -Pr₂CuO₄ lassen sich hervorragend mit dem Modell linienförmiger Nullstellen beschreiben.

Bei genauerer Betrachtung des Tieftemperaturverhaltens offenbaren sich Abweichungen vom quadratischen Verhalten. Um dies zu verdeutlichen ist in Abb. 5.4a die Änderung der Eindringtiefe $\Delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0)$ als Funktion von T^2 aufgetragen. Die Abweichung geht jedoch nicht in einen exponentiellen Anstieg über. Für niedrige Temperaturen ($T < 0,5T_c$) variiert die Eindringtiefe [8]

$$n_s(T) = \left(1 - \frac{\Delta\lambda(T)}{\lambda(0)}\right)^2; \quad n_s(T) = 1 - a \exp\left\{-\frac{\Delta(0)}{k_B T}\right\} \quad (5.1)$$

exponentiell, wenn die Energielücke isotrop ist. In Abb. 5.4b werden mehrere Versuche eines exponentiellen Fits mit den Messdaten verglichen. Da dies nicht möglich ist, kann eine Energielücke ohne Nullstellen ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurde versucht, die Messdaten über einen möglichst weiten Temperaturbereich ($T \leq T_c/2$) mit einem beliebigen Potenzgesetz entsprechend $\Delta\lambda(T) \propto T^n$ und unterschiedlichem n zu beschreiben. In Abb. 5.5 sind mehrere solcher Fits gezeigt. Die grauen durchgezogenen Linien zeigen das entsprechende Potenzgesetz in der gewählten Darstellung. Auf diese Weise konnte das Potenzverhalten auf $n = 2,8 \pm 0,2$

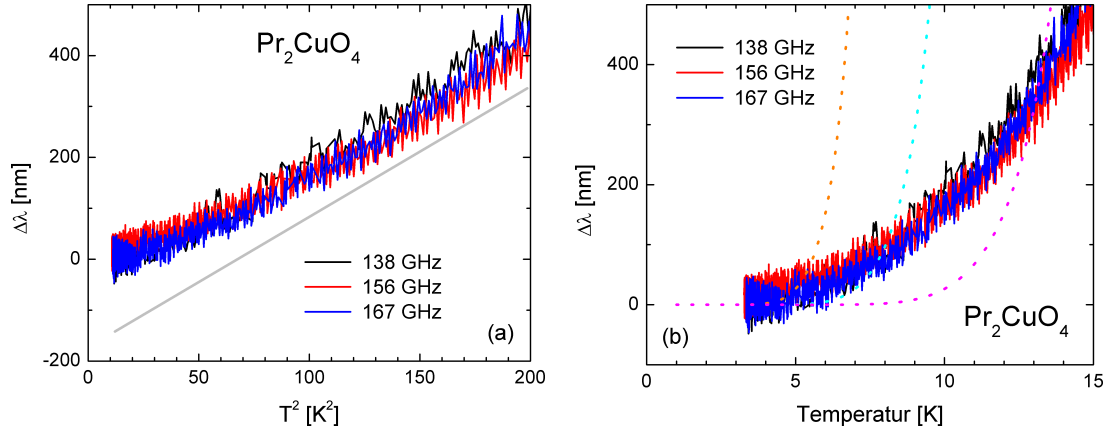


Abbildung 5.4.: (a) Änderung der Eindringtiefe $\Delta\lambda(T) = \lambda(T) - \lambda(0)$ als Funktion von T^2 bis zu 15 K ($T/T_c = 0,5$). Das Tieftemperaturverhalten zeigt eine Abweichung vom quadratischen Verhalten, das auch in vergrößerter Darstellung erhalten bleibt. (b) Änderung der Eindringtiefe als Funktion der Temperatur. Die gestrichelten Linien spiegeln den Versuch wider, das Verhalten mit einem exponentiellen Anstieg zu beschreiben.

eingegrenzt werden. Ein Potenzverhalten tritt dann auf, wenn die Energielücke an manchen Stellen im reziproken Raum verschwindet [192].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messdaten lassen sich gut mit der $d_{x^2+y^2}$ -Wellensymmetrie erklären. Es bleibt jedoch zu bedenken, dass die Symmetrie der supraleitenden Wellenfunktion der T' -Struktur durch unerwünschte Paarbrechung an verbliebenen Sauerstoffatomen auf den Achsen der Einheitszelle verschleiert werden könnte [176]. Um die tatsächliche Energielückensymmetrie der T' -Struktur aufzuklären, müssten alle Sauerstoffatome von den Achsen der Einheitszelle entfernt werden. Eine vollständige Entfernung dieser Sauerstoffatome ist jedoch schwierig zu realisieren [175].

In früheren Messungen der magnetischen Eindringtiefe von Kim *et al.* an elektron-dotiertem $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ wurde ebenfalls eine Abweichung im Temperaturverhalten der Eindringtiefe beobachtet [193]. Die gemessene Eindringtiefe $\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ konnte nicht mit einer d -Wellensymmetrie der Energielücke erklärt werden. Statt dessen konnte die Abweichung mit einem exponentiellen Fit wie in Gleichung (5.1) beschrieben werden. In der Literatur gilt die $d_{x^2+y^2}$ -Wellensymmetrie für elektron-dotierte Kupratsupraleiter als gesichert [169]. Dies schließt jedoch nicht aus, dass höhere Harmonische der $d_{x^2+y^2}$ -Symmetrie auftreten können [194, 195]. Diese höheren Harmonischen könnten eine Abflachung bewirken und die gezeigten Messdaten sowie die von Kim *et al.* erklären [193]. Erste vorläufige Berechnungen von Prof. Schachinger zeigen, dass ein erhöhtes Potenzverhalten von $T^{2,6}$ bis T^3 im Elia-

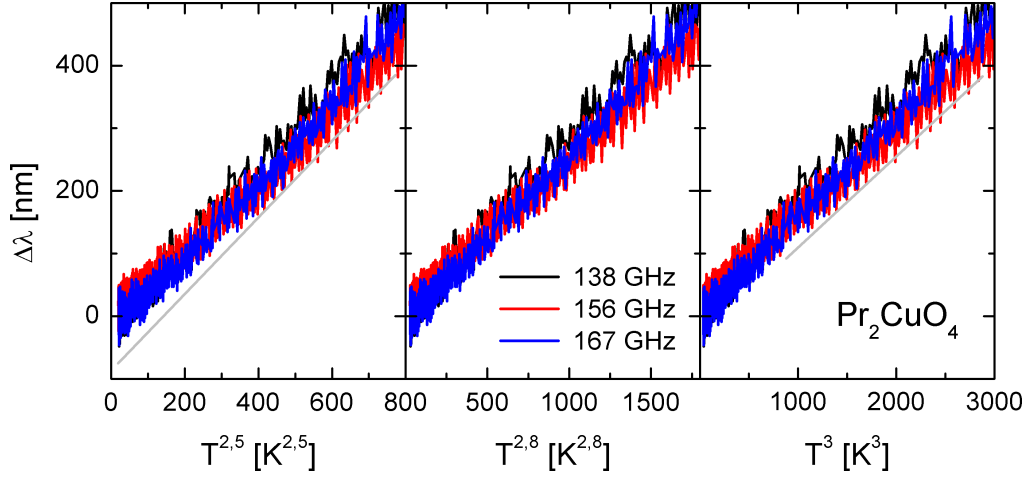


Abbildung 5.5.: Die gemessene Änderung der Eindringtiefe $\Delta\lambda(T)$ aufgetragen über $T^{2,5}$, $T^{2,8}$ und T^3 . Die grauen durchgezogenen Linien zeigen das entsprechende Potenzverhalten.

shbergformalismus für Kupratsupraleiter mit $d_{x^2+y^2}$ -Wellenfunktion bei niedrigen Temperaturen möglich ist. Das von Prohammer *et al.* angegebene T^2 -Gesetz für die $d_{x^2+y^2}$ -Wellensymmetrie stellt somit nicht den höchstmöglichen Exponenten eines Supraleiters mit d -Wellensymmetrie dar [191].

5.4. Zusammenfassung und Ausblick

In der Einleitung wurde der Unterschied zwischen der T - und T' -Struktur für Kuprate erläutert. Unseren Kooperationspartnern ist es gelungen, undotierte supraleitende Pr_2CuO_4 -Filme herzustellen. Der Übergang ist scharf ($\Delta T < 1$ K) und findet bei $T_c = 27,2$ K statt. Die Ergebnisse unserer Partner werden in der Literatur kritisch gesehen, da sie nicht mit dem gängigen Mott-Hubbard-Modell für Kuprate kompatibel sind.

Es wurden Transmission- und Phasenmessungen im Terahertzbereich an undotierten T' - Pr_2CuO_4 -Filmen auf DyScO_3 -Substraten durchgeführt. Der abgedeckte Frequenz- und Temperaturbereich reicht von 110 GHz ($3,75 \text{ cm}^{-1}$) bis 1,4 THz (47 cm^{-1}) und 2 bis 30 K. Im Normalzustand bei 30 K verhält sich die Probe metallisch und die gemessene komplexe Transmission kann mit dem Drude-Modell beschrieben werden. Unterhalb von $T_c = 27,2$ K wird T' - Pr_2CuO_4 supraleitend. Die gemessene Eindringtiefe $\lambda(T \rightarrow 0) = (1,8 \pm 0,2) \mu\text{m}$ ist erstaunlich hoch verglichen mit anderen Kupraten bei ähnlichem T_c . Die Plasmafrequenz des supraleitenden Kondensats berechnet sich zu $\omega_{ps} = c/\lambda = 26,6$ THz (110 meV). Aus der geringen

Plasmafrequenz und der hohen gemessenen Eindringtiefe folgt unmittelbar, dass die Dichte des supraleitenden Kondensats sehr klein ist.

Die experimentellen Daten $n_s = \lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ für T' - Pr_2CuO_4 lassen sich über den gesamten Temperaturbereich gut mit dem Modell einer Energielücke mit d -Wellenfunktion beschreiben. Bei genauerer Betrachtung des Tieftemperaturverhaltens werden jedoch Abweichungen vom quadratischen Verhalten beobachtet. Der Versuch die Eindringtiefenänderung mit einem veränderten Potenzgesetz $\Delta\lambda(T) \propto T^n$ über einen weiten Temperaturbereich ($T \leq T_c/2$) zu beschreiben, resultiert im Rahmen der experimentellen Unsicherheit in $n = 2,8 \pm 0,2$. Aus den Messdaten kann ein exponentieller Anstieg in $\Delta\lambda(T)$ ausgeschlossen werden. Berechnungen von Prof. Schachinger zeigen, dass ein erhöhtes Potenzverhalten von $T^{2,6}$ bis T^3 im Eliashbergformalismus für die $d_{x^2+y^2}$ -Wellensymmetrie bei niedrigen Temperaturen möglich ist.

Für die Zukunft sind Infrarotmessungen geplant, die das Verhalten der supraleitenden Energielücke und der T' -Struktur bei höheren Frequenzen veranschaulichen sollen.

6. Der supraleitende Halbleiter Si:Ga

Es geht auch anders, aber so geht es auch.

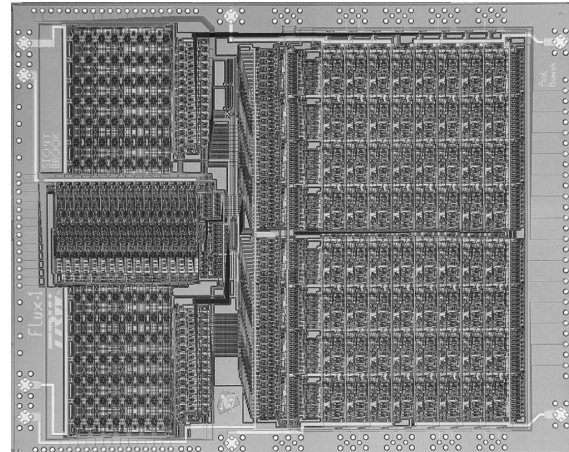
(Bertold Brecht)

6.1. Supraleitung in Halbleitern

Im April 2004 haben Ekimov *et al.* erstmals über Supraleitung in Diamant berichtet [196]. Dies gelang, indem $(2,8 \pm 0,5) \%$ des Kohlenstoffs durch Bor substituiert wurden. Unter einem Druck von 8-9 GPa und Temperaturen von 2500-2800 K entstehen polykristalline bordotierte Diamanten. Unterhalb von 2,5 K wurden ein vollständiger Widerstandsabfall und der Meißner-Effekt beobachtet [196]. Bereits in dieser Publikation wurde vorgeschlagen, dass entsprechende Dotier- bzw. Substitutionsverfahren auch auf die anderen Elemente der IV. Hauptgruppe (Silizium und Germanium) anwendbar sein sollten [196]. Einige Jahre später ist dies auch tatsächlich für Silizium [197] und Germanium [198] gelungen. In beiden Fällen lagen die kritischen Temperaturen nahe 0,5 K, weit unterhalb der Verdampfungstemperatur von Helium. Die Herstellung supraleitender Schichten in Halbleitern ist schwierig, da auf Ladungsträgerdichten oberhalb des Metall-Isolator-Übergangs dotiert werden muss [199–201]. Erst das hochdotierte, metallische Regime erfüllt die Vorbedingung für Supraleitung [198]. Die geringe Löslichkeit der Dotiersubstanz wirkt höheren Ladungsträgerkonzentrationen entgegen, da die Dotieratome vorher zu Clustern ausfallen.

Ein anderer Ansatz ist, die Supraleitung nicht durch hoch dotierte Bereiche zu realisieren, sondern durch gezielte Ausfällung der Dotiersubstanz [200, 201]. Um dies zu bewerkstelligen, muss die implantierte Substanz supraleitend und eine geringe Löslichkeit im Wirtsgitter aufweisen. Um Ausscheidungen in Silizium zu bilden, eignet sich Gallium sehr gut, da es eine geringe Löslichkeit von 0,1 % in Silizium hat [202], und mehrere supraleitende Phasen existieren [203–205]. Im amorphen Zustand ist die kritische Temperatur von Gallium am höchsten und liegt bei 8,5 K [205]. Des Weiteren fungiert Gallium als Akzeptor in Silizium mit einer kritischen

Abbildung 6.1: Experimenteller 8-Bit Prozessor bestehend aus 65759 supra-leitenden Josephson-Kontakten. Der in $1,75\text{ }\mu\text{m}$ -Technologie gefertigte Chip benötigt eine Gesamtfläche von 140 mm^2 . Ein solches Design erlaubt es, sehr hohe Taktraten mit niedrigem Energieverbrauch zu realisieren. Das Bild wurde aus [207] entnommen.



Konzentration von etwa $1,8 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ (0,036 Atomprozent) für den Metall-Isolator-Übergang [206]. Dies ermöglicht es, halbleitende, metallische und supraleitende Bereiche auf einem Siliziumchip mit Gallium zu realisieren.

Die im nächsten Abschnitt beschriebene Technologie ist prinzipiell mit der Massenerstellung aus der Halbleiterindustrie kompatibel [201]. Es besteht die berechtigte Hoffnung, halb- und supraleitende Elemente auf einem Chip vereinigen zu können und diese Technologie eventuell für neue Computerarchitekturen nutzen zu können. In Abb. 6.1 ist die Machbarkeitsstudie eines Prozessors aus supra-leitenden Josephson-Kontakten dargestellt. Ein solches Design kombiniert hohe Taktraten von 20 GHz mit einem niedrigen Stromverbrauch von 10 mW. Verglichen mit einem herkömmlichen Siliziumchip ist die Integrationsdichte sehr gering. Es ist fraglich, ob sich solch ein Konzept in Zukunft durchsetzen wird.

6.2. Eigenschaften von Si:Ga

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften aus bereits publizierten Messdaten vorgestellt [200, 201]. Für die optischen Messungen standen mehrere prozessierte Stücke eines (100)-orientierten Siliziumwafers vom Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des HZDR zur Verfügung. Mittels Ionenimplantation wurde die Oberfläche bei einer Beschleunigungsenergie von 80 keV mit einer Dosis von $4 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ mit Gallium dotiert [200]. Bei der Ionenimplantation entstehen Strahlenschäden im Kristallgitter des Halbleitersubstrats. Durch einen anschließenden Hochtemperaturprozess wird die Anzahl dieser Gitterfehler reduziert bzw. ausgeheilt. Die Ausheilung wurde mittels Halogenlampen bei einer Temperatur von $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 60 s durchgeführt. Durch diese kurze Behandlung diffundiert

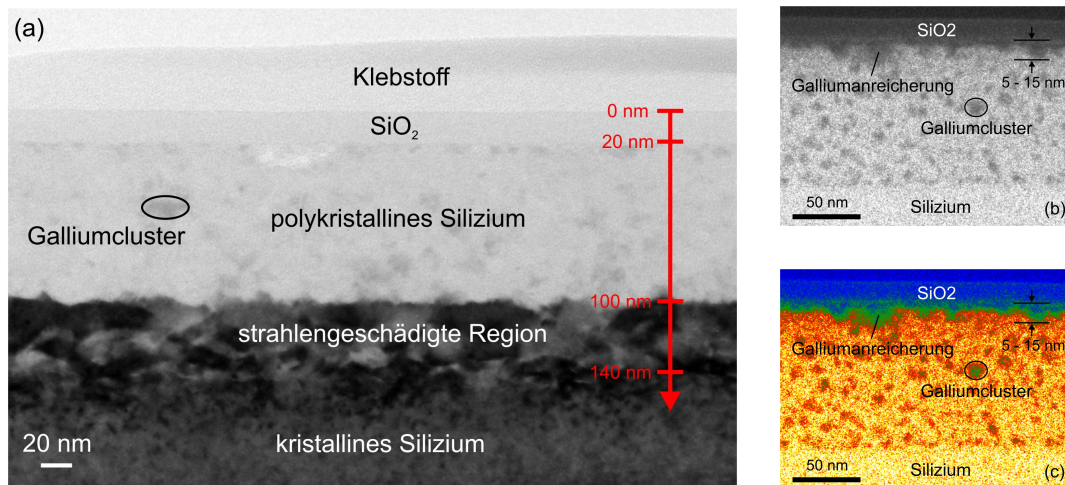


Abbildung 6.2.: (a) Nahaufnahme des Waferquerschnitts angefertigt mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Nach der Prozessierung hat sich eine charakteristische Schichtstruktur gebildet. (b) Nahansicht der mit Gallium angereicherten Schicht. Durch die Ionenimplantation hat sich das Gallium großflächig in die Nachbarbereiche ausgebreitet. (c) Chemische Verteilung von Silizium (rot/gelb), Gallium (grün) und SiO_2 (blau) innerhalb des Wafers angefertigt mit Energiegefilterter Transmissionselektronenmikroskopie. Die Dicke der mit Gallium angereicherten Schicht ist inhomogen verteilt und liegt im Mittel bei etwa 10 nm. Die direkt darunter liegende polykristalline Siliziumschicht enthält ausgefallene amorphe Galliumcluster.

das Gallium nicht tiefer in das Substrat. Eine vor der Ionenimplantation aufgebraute 30 nm dicke SiO_2 -Abdeckschicht verhindert, dass während des thermischen Ausheilens Gallium aus dem Substrat verdampft. Nach der Prozessierung wurde der Wafer vereinzelt und in 1×1 cm große Stücke zersägt.

Abb. 6.2a zeigt eine Nahaufnahme des Waferquerschnitts, die mittels Transmissionselektronenmikroskopie angefertigt wurde [201]. Ganz unten im Bild befindet sich das Substrat des monokristallinen Siliziumwafers. In dieser Tiefe wird die Kristallstruktur nicht durch die Ionenimplantation beschädigt. Ab einem Abstand von 140 nm von der Oberfläche werden erste Schäden der Ionenimplantation sichtbar, die durch die thermische Ausheilung nicht vollständig repariert werden konnten. Zwischen dieser Schicht und der SiO_2 -Abdeckschicht befindet sich eine 80 nm dicke polykristalline Siliziumschicht. Durch den Ionenbeschuss wurde diese Schicht während der Ionenimplantation amorph. Das anschließende thermische Ausheilen regt die Kristallisation an und es bildet sich eine polykristalline Siliziumschicht mit Clustern hoher Galliumkonzentration aus. Direkt an der Si/ SiO_2 -Grenzschicht ist

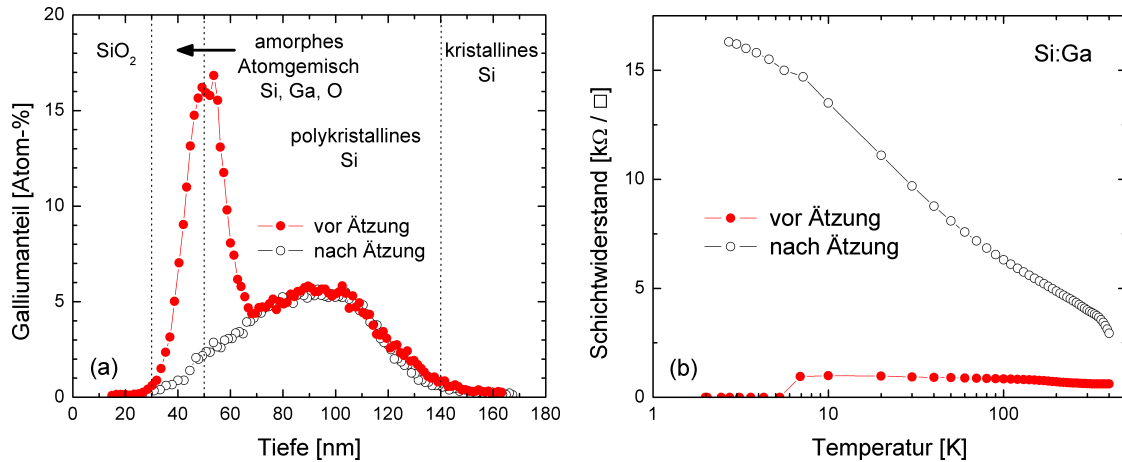


Abbildung 6.3.: (a) Tiefenprofil des Galliumanteils vor und nach der SiO_2 -Ätzung. Das Galliumprofil wurde aus den Messdaten der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie berechnet. Um die Vergleichbarkeit zu erhöhen, wurden die Galliumprofile um die Dicke der SiO_2 -Schicht entsprechend verschoben. (b) Vergleich des Schichtwiderstands vor und nach der Ätzung. Vor der Ätzung ist der prozessierte Wafer noch supraleitend. Nach der Ätzung wird das typische Widerstandsverhalten des halbleitenden Siliziumsubstrats gemessen.

der Galliumanteil besonders hoch. Insbesondere an der Falschfarbenaufnahme in Abb. 6.2c ist die Galliumanreicherung gut ersichtlich. Die Dicke der mit Gallium angereicherten Schicht kann auf etwa 10 nm abgeschätzt werden. In Abb. 6.3a ist das Tiefenprofil der Galliumanreicherung aufgetragen. An der Si/SiO₂-Grenzschicht ist der Galliumanteil mit etwa 17 Atomprozent am höchsten. Die darüber liegende SiO₂-Schutzschicht fungiert als Diffusionsbarriere und verhindert, dass während der thermischen Ausheilungsphase Gallium verdampft und die Probe verlässt. Der in Abb. 6.2a gezeigte Klebstoff oberhalb der SiO₂-Schicht wurde nur für die Anfertigung dieses Bildes benötigt, und ist im Implantations- bzw. Ausheilungsprozess nicht vorhanden.

Wo findet die Supraleitung statt? Es ist zu klären, ob die Supraleitung in der mit Gallium angereicherten Zone nahe der Si/SiO₂-Grenzschicht stattfindet. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde die Oberfläche fertig prozessierter Waferstücke geätzt. Anschließend wurden Vierpunktmessungen durchgeführt und ein Tiefenprofil des Galliumanteils mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie angefertigt. In den Schaubildern 6.3 sind die Ergebnisse der Ätzung dargestellt. Durch die Ätzung wurden die SiO₂-Schutzschicht und die stark galliumhaltige Zone vom Wafer entfernt. In Folge dessen sind, wie in Abb. 6.3b zu sehen, alle Anzeichen für Supraleitung und metallisches Verhalten verschwunden. Der gemessene ansteigende Schichtwiderstand unter Abkühlung ist typisch für ein Ausfrieren von Leitungselektronen in

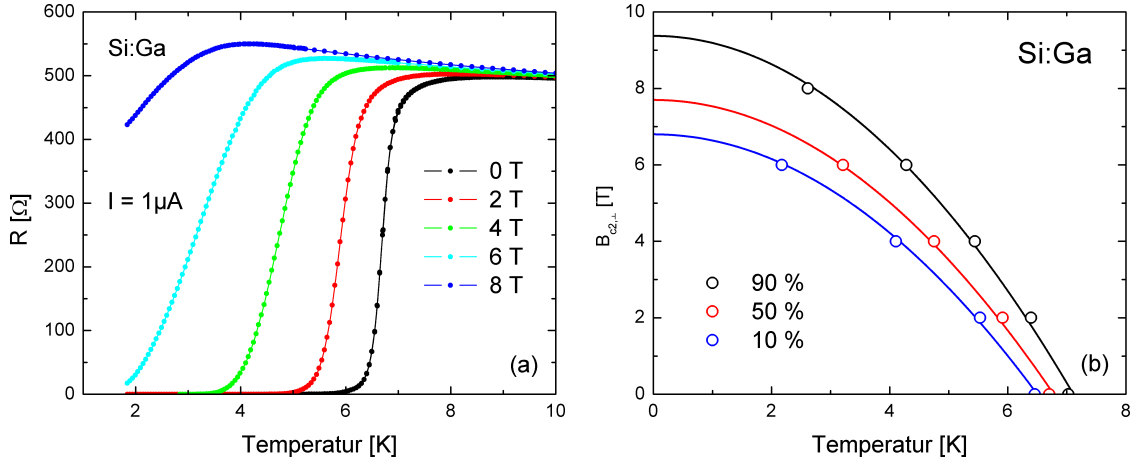


Abbildung 6.4.: (a) Gemessener Widerstand einer Si:Ga-Probe in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld. Der supraleitende Übergang findet ohne angelegtes Magnetfeld bei $T_c = 6,7 K$ (50 % Widerstandabfall) statt. (b) Temperaturabhängigkeit des senkrecht zur Filmoberfläche angelegten oberen kritischen Feldes $B_{c2,\perp}$. Die einzelnen kritischen Felder wurden aus (a) entnommen, wobei verschiedene Kriterien des Widerstandsabfalls angesetzt wurden [201]. Das kritische Feld folgt der einfachen Näherungsformel $H_c(T) = H_c(0)(1 - (T/T_c)^2)$ [8].

einem Halbleiter. Dies zeigt eindrucksvoll, dass die mit Gallium angereicherte Zone an der Si/SiO₂-Grenzschicht für die Supraleitung und die metallischen Eigenschaften verantwortlich ist.

In Abb. 6.4a ist der gemessene Widerstand als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldern dargestellt. Ohne angelegtes Magnetfeld findet der supraleitende Phasenübergang unterhalb von 6,7 K statt, wobei ein 50 %iger Widerstandsabfall als Kriterium verwendet wurde. Das Temperaturverhalten des senkrecht angelegten kritischen Feldes $B_{c2,\perp}(T)$ lässt sich durch Näherungsformeln der BCS-Theorie beschreiben und ist in Abb. 6.4b gezeigt. Eine Extrapolation auf den absoluten Temperaturnullpunkt ergibt $B_{c2,\perp}(0) = 9,4 T$ für das senkrecht zur Filmoberfläche angelegte Magnetfeld, wobei ein 10 %iger Widerstandsabfall als Kriterium benutzt wurde. Aus diesem Wert lässt sich die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge zu $\xi_{GL}(0) = \sqrt{\Phi_0/(2\pi B_{c2,\perp}(0))} \approx 6 nm$ abschätzen, wobei Φ_0 für das magnetische Flussquantum steht. Um den thermodynamischen Phasenübergang in den supraleitenden Zustand experimentell zu bestätigen, wurden zusätzliche Magnetisierungs-messungen angefertigt. In den Schaubildern 6.5 ist die gemessene Magnetisierung für 1,75 K gezeigt. Die Abkühlung wurde im Nullfeld durchgeführt. Kleine von außen angelegte Magnetfelder ($B < 0,07 mT$) erzeugen eine lineare Reaktion in der Magnetisierung. Dem Meißner-Effekt entsprechend verdrängt der Supraleiter in diesem Bereich kleine Magnetfelder vollständig. Oberhalb des kritischen Fel-

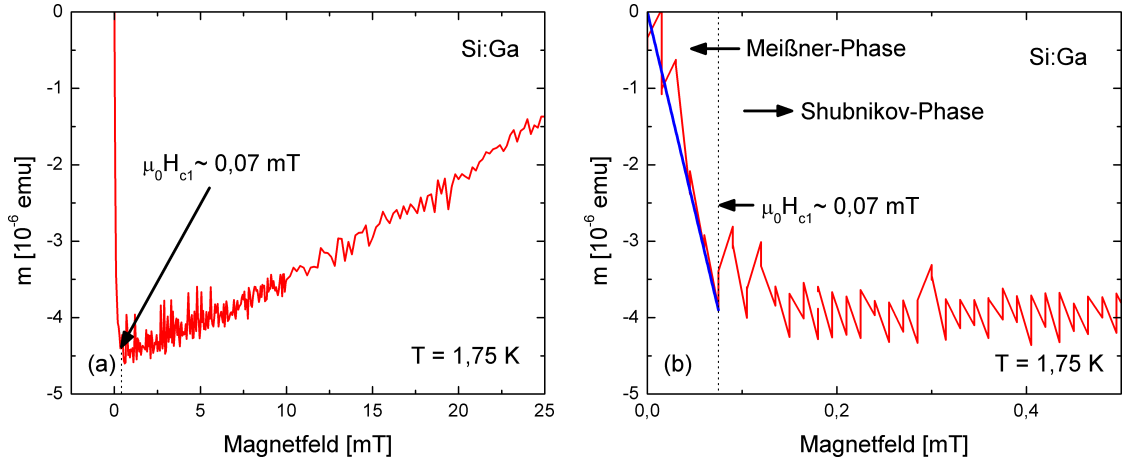


Abbildung 6.5.: (a) Gemessenes magnetisches Moment der supraleitenden Galliumschicht in Si:Ga bei 1,75 K und senkrecht zur Filmoberfläche angelegtem Magnetfeld. Die diamagnetische Antwort des sehr viel dickeren Siliziumsubstrats ist bei den gezeigten kleinen Magnetfeldern vernachlässigbar. Das obere kritische Feld liegt bei $B_{c2,\perp}(0) = 9,4$ T. (b) Vergrößerte Darstellung der in (a) gezeigten Magnetisierung für sehr kleine Magnetfelder. Aus dem linearen Anstieg der Magnetisierung kann das untere kritische Feld grafisch zu $\mu_0 H_{c1} \approx 0,07$ mT ermittelt werden. Die gezeigte Magnetisierung wurde um den Betrag des Erdmagnetfelds und der remanenten Magnetisierung der verwendeten Spule korrigiert.

des $\mu_0 H_{c1} = 0,07$ mT ist es für einen Typ-II-Supraleiter energetisch günstiger den magnetischen Fluss als Flussquanten teilweise eindringen zu lassen und in die Shubnikov-Phase überzugehen.

6.3. Optische Experimente an Si:Ga

Für die Transmissionsmessungen im THz-Bereich standen mehrere prozessierte Stücke eines (100)-orientierten Siliziumwafers mit einer Dicke von 0,38 mm vom Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des HZDR zur Verfügung. Zunächst müssen die optischen Eigenschaften des unprozessierten Siliziumsubstrats bestimmt werden. Unterhalb von 15 K beträgt der gefundene Brechungsindex des Siliziumsubstrats $n(\omega) = 3,39 \pm 0,01$, in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $3,418 \pm 0,001$ [208]. Grischkowsky *et al.* merken an, dass der Brechungsindex von Silizium erheblich von dessen Qualität abhängt [208]. Der gemessene Brechungsindex entspricht einer dielektrischen Permittivität von $\epsilon_1(\omega) = 11,5 \pm 0,05$. Im Rahmen der experimentellen Unsicherheit konnte unterhalb von 15 K keine Absorption innerhalb des Siliziumsubstrats festgestellt werden. Eine sehr geringe Absorption und

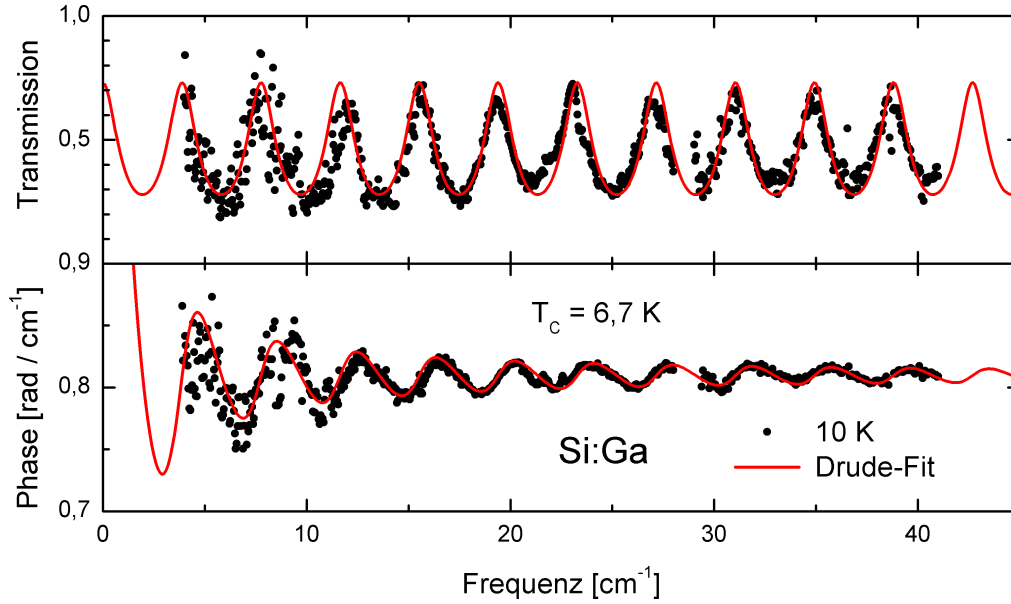


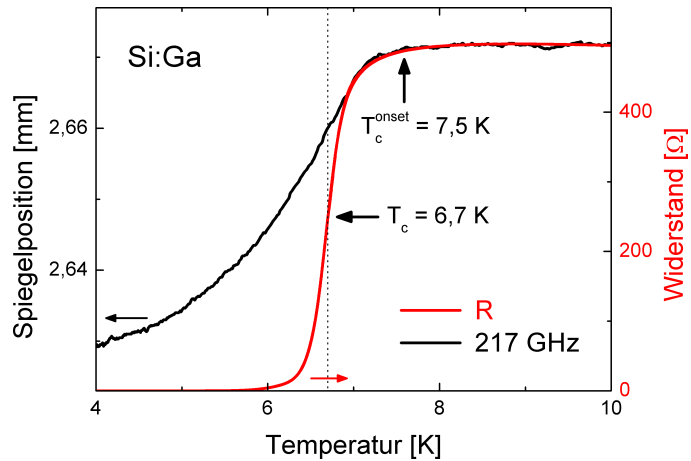
Abbildung 6.6.: Transmission und Phasenverschiebung des Si:Ga-Films bei 10 K. Der Drude-Fit aus Abschnitt 2.4.1 beschreibt die optischen Eigenschaften im Normalzustand.

ein nahezu konstanter Brechungsindex sind die niederfrequenten optischen Merkmale eines hochreinen Siliziumwafers [208].

Abb. 6.6 zeigt die gemessene Transmission und Phasenverschiebung für den Normalzustand bei 10 K. Die ausgeprägten Oszillationen in beiden Messgrößen werden durch Mehrfachreflektionen innerhalb des Siliziumwafers verursacht. Für den Drude-Fit im Normalzustand wird eine Gleichstromleitfähigkeit von $\sigma_{dc} = (900 \pm 150) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ benötigt. Die Streurrate γ liegt oberhalb des zur Verfügung stehenden Frequenzintervalls, da kein Transmissionsanstieg für hohe Frequenzen beobachtet wird. Es kann lediglich $\gamma \geq 100 \text{cm}^{-1}$ als untere Grenze abgeschätzt werden. Aus der Streurrate erhält man als obere Grenze für die Streuzeit $\tau \leq 53 \text{fs}$. Mit dem bekannten Wert der Fermigeschwindigkeit $v_F = 6 \times 10^5 \text{m s}^{-1}$ [209], lässt sich die obere Grenze der mittleren freien Weglänge zu $l \leq 32 \text{nm}$ angeben.

In den tieferen Schichten bilden sich durch die Ionenimplantation ausgefallene amorphe Galliumcluster [201]. Falls Ladungsträger auf einen bestimmten Raumbereich eingengt werden, bildet sich im Realteil der optischen Leitfähigkeit ein Maximum aus [29]. Die wichtigsten Parameter eines einfachen Lokalisierungsmodells sind die räumliche Ausdehnung und die Tiefe eines quantenmechanischen Potentialtopfes [210]. Ein ansteigendes $\sigma_1(\omega)$ verursacht einen Transmissionsabfall. Da im betrachteten Frequenzbereich die Transmission jedoch konstant ist, können Lokalisierungseffekte ausgeschlossen werden. Die Anwendbarkeit des Drude-Modells zeigt, dass

Abbildung 6.7: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes (rechts) und Position des beweglichen Spiegels (links) im Spektrometer nahe der kritischen Temperatur. Aus der Spiegelposition wird mit Gleichung (2.11) die Phase der eingestrahlten Welle bestimmt.



der Ladungstransport durch freie Elektronen stattfindet. Aus den Messdaten im Normalzustand kann nicht auf Lokalisierungseffekte durch Gallium geschlossen werden. Es kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass Lokalisierungseffekte bei höheren Frequenzen auftreten können. Aus einer groben Abschätzung wird gefolgert, dass eine Lokalisierung nicht auf einer Längenskala oberhalb von mehreren Dutzend Nanometern auftritt.

Unterhalb von 7,5 K beginnt der supraleitende Phasenübergang. Abb. 6.7 zeigt den Widerstandsabfall und die Position des beweglichen Spiegels im Spektrometer nahe der kritischen Temperatur. Bei $T_c = 6,7$ K ist der Widerstand auf die Hälfte seines Ursprungswertes gefallen.

6.4. Eindringtiefe

Neben der Frequenzabhängigkeit wurde das Temperaturverhalten der Eindringtiefe bei fester Frequenz genauer untersucht. Entsprechend Gleichung (2.4) ist die Eindringtiefe ein Indikator für die Dichte der Cooper-Paare. Je niedriger die eingesetzte Frequenz ist, desto weniger verfälschen angeregte normalleitende Elektronen das Messergebnis. In Abb. 6.8a ist die gemessene Eindringtiefe als Funktion der Temperatur für vier verschiedene Frequenzen gezeigt. Alle Kurven weisen das selbe Verhalten auf. Für niedrige Temperaturen steigt die Eindringtiefe nur langsam und divergiert nahezu unter Annäherung an T_c . Da die Messung mit einer von Null verschiedenen Frequenz durchgeführt werden muss, kann nahe T_c keine ausgeprägte Divergenz von $\lambda(T)$ erwartet werden. Eine Tieftemperaturextrapolation ergibt $\lambda(0) = (1,8 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Aus der großen Eindringtiefe, leitet sich eine sehr geringe Dichte des supraleitenden Kondensats ab. Bereits aus vorherigen Magnetisierungs-messungen konnte auf eine niedrige Cooper-Paardichte geschlossen werden [200].

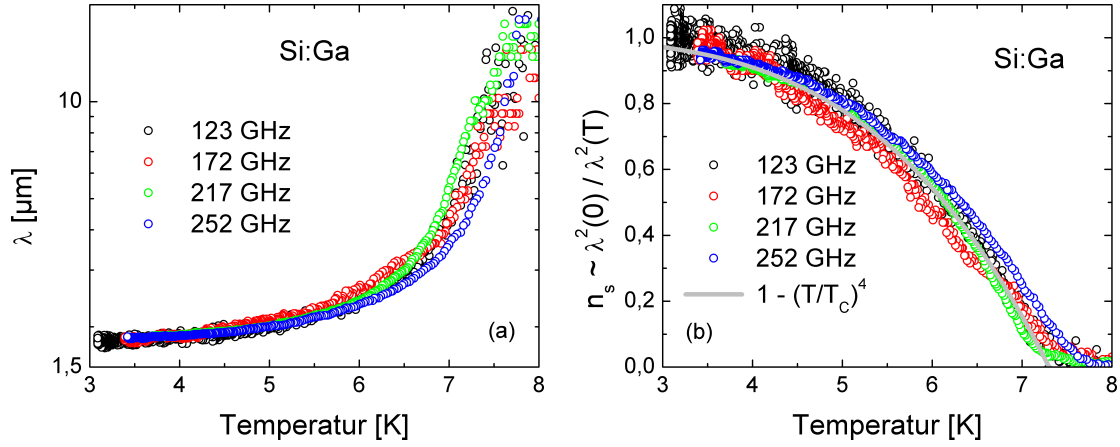


Abbildung 6.8.: (a) Absolutwert der Eindringtiefe $\lambda(T)$ als Funktion der Temperatur für vier ausgewählte Frequenzen. Eine Extrapolation zum Temperaturnullpunkt ergibt $\lambda(0) = (1,8 \pm 0,2) \mu\text{m}$. (b) Aus dem Temperaturverhalten von $\lambda(T)$ leitet sich die relative Cooper-Paardichte ab. Die gemessene Änderung folgt einfachen Näherungsformeln für die s -Wellensymmetrie.

In Abb. 6.8b ist die normierte Dichte der Cooper-Paare $n_s(T) = \lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Alle Kurven haben nahezu den selben Verlauf und folgen dem bekannten Ausdruck für eine s -Wellensymmetrie [8]: $n_s(T) = 1 - (T/T_c)^4$. Bei der Kurve mit der höchsten Frequenz treten erste Abweichungen nahe T_c auf. Diese Abweichung wird durch die Reaktion normalleitender Elektronen verursacht. Außerdem fällt auf, dass die niederfrequenten Messungen mehr verrauscht sind. Bei einer Frequenz von 123 GHz (172 GHz) beträgt die Wellenlänge bereits 2,44 mm (1,74 mm). Eine so große Wellenlänge ist vergleichbar mit der Probengeometrie von 2×5 mm, das heißt geometriebedingte Beugungseffekte beeinflussen die Messung. Je niedriger die Frequenz ist, desto größer werden Beugungseffekte. Die einzig wirksame Abhilfe würde eine großflächige Probe darstellen.

6.5. Amorphe Supraleiter

Im vorangehenden Abschnitt wurde das Verhalten der Eindringtiefe vorgestellt. Neben der Symmetrie der Wellenfunktion bleibt die Frage zu klären, welchen Betrag die supraleitende Energielücke hat. Elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen, dass das Gallium in Si:Ga in amorpher Form vorliegt (siehe Abb. 6.2) [201]. Amorphe Elementsupraleiter wurden in den 1970er Jahren ausgiebig untersucht [213].

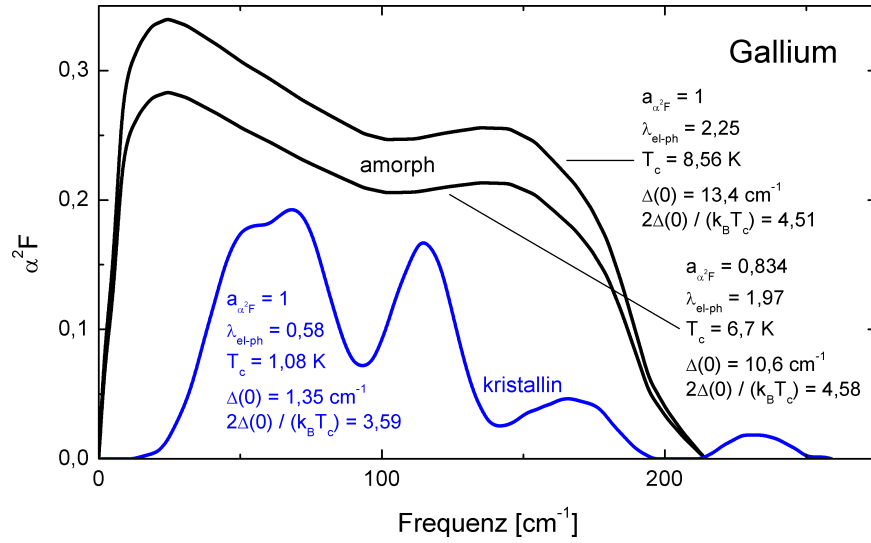


Abbildung 6.9.: Eliashbergfunktionen $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ von kristallinem [211] und amorphem [212] Gallium. $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ beschreibt die Interaktion zwischen Elektronen und Phononen. In der Eliashbergtheorie sind die kritische Temperatur und die Energielücke berechenbare Größen. Die Form von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ bestimmt die Stärke der Cooper-Paarkopplung. Durch die Skalierung mit $a_{\alpha^2 F} = 0,834$ wird die kritische Temperatur auf 6,7 K, dem Wert der untersuchten Probe reduziert.

Damals war man vor allem daran interessiert zu klären, welchen Einfluss Streuprozesse auf die Supraleitung haben. In Abb. 6.9 ist die Eliashbergfunktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ für kristallines und amorphes Gallium dargestellt. Die Eliashbergfunktion ist das Produkt zweier Komponenten und beschreibt die Interaktion zwischen Elektronen und Phononen. Die Phonondichte $F(\omega)$ wird mit dem Koeffizienten $\alpha^2(\omega)$ multipliziert, der angibt wie groß die Wahrscheinlichkeit für einen Streuprozess ist.

An Abb. 6.9 ist zu sehen, dass im kristallinen Zustand $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ an manchen Energien stark erhöht ist. Dies ist gleichbedeutend damit, dass es in einem Kristallgitter nur bestimmte Energiebereiche gibt in denen Phononenmoden auftreten können. Die Phononendispersionskurven sind verbreitert durch die Energieunschärfe, die durch die kurze Lebensdauer der Phononen verursacht wird. Durch Verschieben einzelner Atome werden weitere Störstellen im Gitter erzeugt, an denen Streuung möglich ist. Durch Unordnung werden Phononenmoden in $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ verbreitert [213]. Im amorphen Zustand ist schließlich die maximale Unordnung erreicht und es finden sehr viele Streuprozesse statt. Naiverweise könnte man annehmen, dass Streuprozesse Cooper-Paare trennen und die Supraleitung zerstören. Für fast alle Elementsupraleiter ist jedoch das Gegenteil der Fall [213]. Der Kopplungsparameter

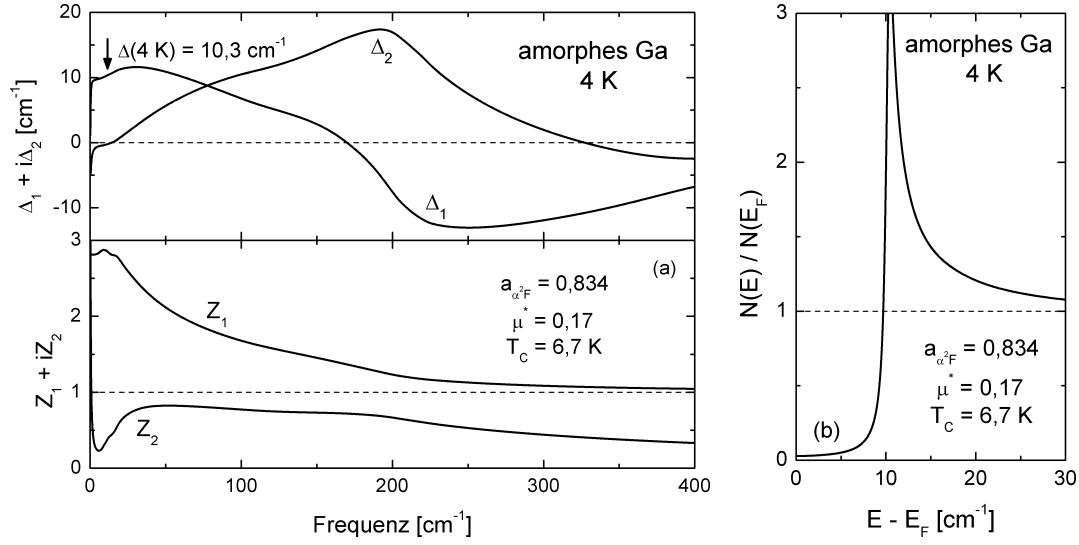


Abbildung 6.10.: (a) Lösung der Eliashberggleichungen für die in Abb. 6.9 gezeigte Eliashbergfunktion skaliert mit $a_{\alpha^2 F} = 0,834$ und einem Coulomb-Pseudopotential $\mu^* = 0,17$ bei 4 K. (b) Einteilchenzustandsdichte für die genannten Parameter.

der Elektron-Phononwechselwirkung ist definiert als [59, 213]

$$\lambda_{\text{el-ph}} = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega)F(\omega)}{\omega} d\omega \quad (6.1)$$

und beschreibt die Stärke der Kopplung zwischen Elektronen und Phononen. Dem Integral ist anzusehen, dass niederfrequente Anteile in $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ den Wert von $\lambda_{\text{el-ph}}$ erhöhen. Im amorphen Zustand liegt üblicherweise ein Wert von $\lambda_{\text{el-ph}} \approx 2$ vor [213]. Ein amorpher Supraleiter ist somit sehr stark gekoppelt, was sich auch in dem Verhältnis $2\Delta(0)/(k_B T_c) \approx 4,5$ widerspiegelt. Zum Vergleich erreicht kristallines Blei, welches ebenfalls stark koppelt, lediglich einen Wert von 4,2 [213]. In den amorphen Elementsupraleitern ist außerdem die kritische Temperatur meistens höher als im kristallinen Zustand.

Gallium ist im kristallinen Zustand ein schwach gekoppelter Supraleiter [$T_c = (1,08 \pm 0,02) \text{ K}$; $2\Delta(0)/(k_B T_c) \approx 3,3 - 3,6$] mit einer leicht anisotropen Energielücke [214–216]. Der amorphe Zustand überführt Gallium in einen sehr stark gekoppelten Supraleiter [$T_c \approx 8,5 \text{ K}$; $2\Delta(0)/(k_B T_c) \approx 4,5 - 4,7$] mit isotroper Energielücke [214, 217–219].

6.6. Analyse mit der Eliashbergtheorie

Die Eliashbergtheorie ist eine Weiterentwicklung des BCS-Formalismus und erlaubt es, den Einfluss der Elektron-Phononwechselwirkung auf die Supraleitung exakt zu berechnen. In diesem Abschnitt werden die Schritte skizziert, mit denen ich die optische Leitfähigkeit in Abb. 6.11 mit der Eliashbergtheorie berechnet habe. Schlüsselement des Formalismus ist die Eliashbergfunktion $\alpha^2(\omega)F(\omega)$. Man kann $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ aus Messungen (üblicherweise Tunnelspektroskopie oder Neutronenstreuung) und aus Bandstrukturechnungen erhalten [59]. Im Anhang auf Seite 114 sind die zu lösenden Eliashberggleichungen für die s -Wellensymmetrie hinterlegt, mit denen die optische Leitfähigkeit berechnet wurde. Es ist wichtig zu verstehen, dass die kritische Temperatur im Eliashbergformalismus kein frei wählbarer Parameter mehr ist, ganz im Gegensatz zur BCS-Theorie. Durch lösen der Eliashberggleichungen für ein gegebenes $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ werden die kritische Temperatur T_c und die Energielücke $\Delta(T)$ selbstkonsistent berechnet. Das so ermittelte Verhältnis von $2\Delta(0)/(k_B T_c)$ gibt Auskunft über die Stärke der Cooper-Paarkopplung.

In Abb. 6.9 ist die Eliashbergfunktion für amorphes Gallium gezeigt [212]. Für diese Funktion berechnet sich die kritische Temperatur zu 8,56 K mit $\lambda_{\text{el-ph}} = 2,25$. Im Vergleich mit den Widerstandsmessungen an Si:Ga in Abb. 6.7 ist dieser Wert zu hoch. Die mittlere kritische Temperatur in Si:Ga beträgt $T_c = 6,7$ K. Um den Wert von T_c zu ändern, stehen zwei Stellschrauben zur Verfügung. Für kleine Änderungen der kritischen Temperatur empfiehlt es sich, das Coulomb-Pseudopotential μ^* zu modifizieren. Um T_c von 8,56 K auf 6,7 K abzusenken, müsste μ^* von 0,17 auf 0,325 erhöht werden. Alternativ erlaubt es die Theorie, die gesamte Elektron-Phononwechselwirkung über das Skalieren von $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ mit einem konstanten Faktor $a_{\alpha^2 F}$ zu beeinflussen. Mit $a_{\alpha^2 F} = 0,834$ und dem Originalwert $\mu^* = 0,17$ wird die erwünschte Reduktion auf $T_c = 6,7$ K erreicht. Der Elektron-Phononkopplungsparameter beträgt dann $\lambda_{\text{el-ph}} = 1,97$.

Eine Lösung der Eliashberggleichungen besteht aus der komplexen Gapfunktion $\Delta_1(\omega) + i\Delta_2(\omega)$ und der komplexen Renormierungsfunktion $Z_1(\omega) + iZ_2(\omega)$. Beide Lösungsfunktionen weisen eine Energieabhängigkeit auf und sind in Abb. 6.10a gezeigt. Die Gapfunktion ist in der Eliashbergtheorie im Gegensatz zur BCS-Theorie keine konstante Größe mehr. Somit sind nicht alle Cooper-Paare mit der gleichen Bindungsenergie aneinander gekoppelt. Die Energielücke selbst ist durch $\Delta_0 = \text{Re}[\Delta(\omega = \Delta_0)]$ implizit definiert [58, 59]. Also sind Gapfunktion und Energielücke nicht dasselbe. Mit $T_c = 6,7$ K beträgt die Energielücke $\Delta(4 \text{ K}) = 1,275 \text{ meV}$ und am Temperaturnullpunkt $\Delta(0) = 1,32 \text{ meV}$. Das Verhältnis $2\Delta(0)/(k_B T_c) = 4,6 \pm 0,1$ bezeugt die sehr starke Kopplung in amorphem Gallium. Der angegebene Fehler

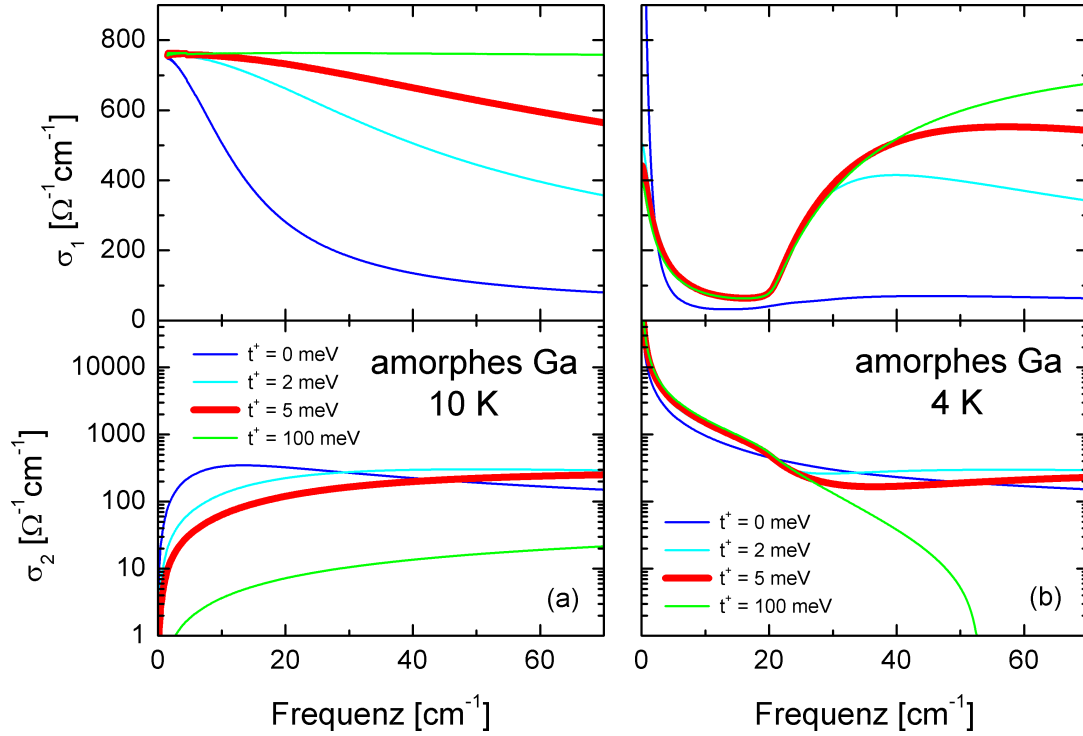


Abbildung 6.11.: (a) Mit der Eliashbergtheorie berechnete optische Leitfähigkeit im Normalzustand bei 10 K für verschiedene Verunreinigungsgrade t^+ zwischen dem sauberen und schmutzigen Grenzfall: 0 meV, 2 meV, 5 meV und 100 meV. (b) Optische Leitfähigkeit im supraleitenden Zustand bei 4 K mit den selben Verunreinigungsgraden wie in (a). Im sauberen Grenzfall findet nur inelastische Streuung zwischen Elektronen und Phononen statt. Die inelastische Streurrate beträgt dann $14,5 \text{ cm}^{-1}$. In Abb. 6.12 werden die hier gezeigten optischen Leitfähigkeiten mit den experimentellen Daten verglichen.

wurde aus der Breite des supraleitenden Übergangs erhalten. Über

$$\frac{N(\omega)}{N(0)} = \text{Re} \left\{ \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\omega)}} \right\} \quad (6.2)$$

erhält man die normierte Zustandsdichte der Einteilchenzustände [59], welche in Abb. 6.10b gezeigt ist.

Nachdem die Eliashberggleichungen gelöst worden sind, kann die optische Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ berechnet werden. In Abb. 6.11 ist das Ergebnis für verschiedene Verunreinigungsgrade zwischen dem sauberen und schmutzigen Grenzfall zu sehen. Die optische Leitfähigkeit reagiert empfindlich auf Verunreinigungen, aber entsprechend

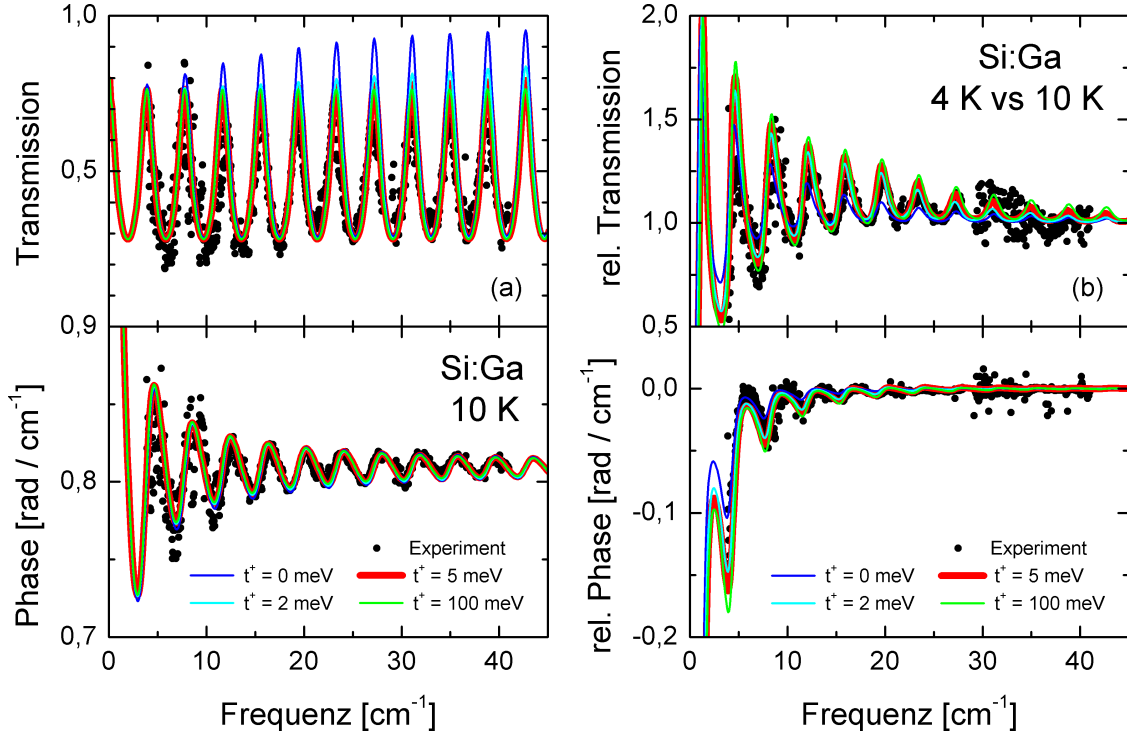


Abbildung 6.12.: (a) Umrechnung der optischen Leitfähigkeit aus Abb. 6.11 in die optisch messbaren Größen für die Si:Ga-Geometrie im Normalzustand bei 10 K. Die Streurate schlägt sich in der Frequenzabhängigkeit der Transmission nieder. (b) Mit der Eliashbergtheorie berechneten relativen Änderungen von Transmission und Phase zwischen 4 und 10 K. Die optisch detektierbaren Änderungen sind um so größer, je höher der Verunreinigungsgrad ist. In den Bildern ist die optimale theoretische Beschreibung ($t^+ = 5$ meV) durch eine dicke Linie angedeutet.

Andersons Theorem haben Verunreinigungen keinen Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften ($\Delta(\omega)$) [58, 220]. In der Optik ist die effektive Streurate über die Frequenz definiert an der $\sigma_1(\omega) = \sigma_{dc}/2$ erfüllt ist. Neben elastischer Streuung an Verunreinigungen enthält die mit der Eliashbergtheorie berechnete optische Leitfähigkeit auch Effekte die durch inelastische Streuung verursacht werden. Im sauberen Grenzfall findet nur noch inelastische Streuung statt. Wie sich an Abb. 6.11 erkennen lässt, beträgt die inelastische Streurate im sauberen Grenzfall 14,5 cm⁻¹.

Unterhalb von $T_c = 6,7$ K wird Si:Ga supraleitend. In Abb. 6.12b ist die durch die Supraleitung herbeigeführte relative Änderung der Transmission und Phase dargestellt. Die Oszillationen in den Relativdaten bezeugen die starken Brechungsindexänderungen, wenn die Probe in den supraleitenden Zustand übergeht. Da die eingestrahelte Welle innerhalb des Siliziumwafers mehrfach reflektiert wird und mit

sich selbst interferiert, bildet sich kein relatives Transmissionsmaximum wie in den Zeitbereichsmessungen aus (siehe Abb. 3.5). Während des Übergangs in den supraleitenden Zustand verschieben sich die Positionen der Fabry-Perot-Interferenzen, die durch das Substrat verursacht werden, minimal, da die Resonatorbedingung im Film drastisch verändert wird. Auch in den Beispielrechnungen aus Abb. 2.15a und 2.15b auf Seite 37 tritt eine sehr kleine Verschiebung auf. Diese kleine Verschiebung ist mit gängigen optischen Fitprogrammen (WinASF, Spin, usw.) reproduzierbar. In Abb. 6.12 wurde die Umrechnung der optischen Leitfähigkeit (aus Abb. 6.11) in Transmission und Phase mittels der Fresnelformeln des Zweilagensystems (2.45) für die Si:Ga-Geometrie hinzugefügt. Der komplexe Transmissionskoeffizient reagiert empfindlich auf Verunreinigungen. Aus dem Schaubild ist abzulesen, dass Si:Ga weder durch den sauberen noch durch den schmutzigen Grenzfall optimal beschrieben wird. Man kann grob abschätzen, dass ein Verunreinigungsgrad von $t^+ = 5 \text{ meV}$ dem Auge nach den normal- und supraleitenden Zustand gleichzeitig am besten beschreibt. Dies entspricht einer effektiven Streurrate von ca. 160 cm^{-1} , und somit ist Si:Ga ein verunreinigter Supraleiter.

Aus dem Wert der Energielücke kann die Kohärenzlänge zu $\xi_0 = \hbar v_F / (\pi \Delta(0)) \cong 100 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die in Abb. 6.4b vorgestellten Messungen des kritischen Feldes eine Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge von $\xi_{\text{GL}}(0) \approx 6 \text{ nm}$. Beide Ergebnisse stehen nicht im Widerspruch zueinander, da die mittlere freie Weglänge l die Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge im schmutzigen Grenzfall gemäß $\xi_{\text{GL}}(0) = 0,855 \sqrt{\xi_0 l}$ beeinflusst [8]. Eine Limitierung der mittleren freien Weglänge resultiert in einer verkleinerten Ginzburg-Landau-Kohärenzlänge.

6.7. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden erstmals niederfrequente optische Transmissions- und Phasenmessungen an supraleitenden galliumreichen Dünnschichten in Si/SiO₂-Umgebung (Si:Ga) durchgeführt. Der supraleitende Phasenübergang findet bei $T_c = 6,7 \text{ K}$ (50 % Widerstandabfall) statt. Der abgedeckte Frequenz- und Temperaturbereich reicht von 117 GHz ($3,9 \text{ cm}^{-1}$) bis 1,23 THz (41 cm^{-1}) und 2 bis 10 K. Die optischen Messungen stimmen mit dem bisher bekannten experimentellen Bild überein und geben neue Informationen.

Die experimentellen Daten werden im Normalzustand gut durch das Drude-Modell beschrieben. Die beobachtete Gleichstromleitfähigkeit, $\sigma_{\text{dc}} = (900 \pm 150) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, stimmt gut mit dem Ergebnis aus der Vierpunktmessung des elektrischen Widerstandes ($\sigma_{\text{dc}}^{\text{Vierpunkt}} = 1000 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) überein. Aus dem Drude-Fit kann die Streurrate zu $\gamma \geq 100 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Daraus folgt als obere Grenze für die

mittlere Streuzeit $\tau \leq 53$ fs und für die mittlere freie Weglänge $l \leq 32$ nm. Unsere Kooperationspartner konnten in tieferen Schichten die Bildung von vereinzelt Galliumclustern beobachten. Im zur Verfügung stehenden Frequenzbereich konnten keine Anzeichen für Lokalisierungseffekte durch Gallium beobachtet werden.

Die experimentelle Beobachtung der Phasenabsenkung ist eine direkte Konsequenz des Meißner-Effekts. Durch Supraströme wird die eingestrahlte elektromagnetische Welle abgeschirmt. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Londonschen Eindringtiefe $\lambda(T)$ folgt den Vorhersagen der BCS-Theorie. Aus der Extrapolation für tiefe Temperaturen erhält man $\lambda(0) = (1,8 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Der gemessene Quotient $n_s(T) = \lambda^2(0)/\lambda^2(T) = 1 - (T/T_c)^4$ folgt dem vorhergesagten Verhalten eines s -Wellensupraleiters im schmutzigen Grenzfall. Elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen, dass das Gallium in Si:Ga in amorpher Form vorliegt. In amorphen Systemen spielt die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen eine wichtige Rolle. Es wurden Eliashbergrechnungen durchgeführt, die belegen, dass die Energielücke $\Delta(4\text{ K}) = 1,275\text{ meV}$ beträgt. Eine Extrapolation zum Temperaturnullpunkt ergibt $\Delta(0) = 1,32\text{ meV}$ und somit beträgt das BCS-Verhältnis $2\Delta(0)/(k_B T_c) = 4,6 \pm 0,1$. Aus den Messdaten berechnet sich die Kohärenzlänge zu $\xi_0 \approx 100\text{ nm}$. Es handelt sich bei Si:Ga um einen verunreinigten, sehr stark gekoppelten s -Wellensupraleiter.

In den hier vorgestellten Eliashbergrechnungen wurde angenommen, dass die verwendete mit der tatsächlichen Eliashbergfunktion in Si:Ga übereinstimmt. Diese Annahme kann mit Hilfe bereits geplanter Tunnelkontaktspektren überprüft werden. Es existiert ein numerisches Verfahren um die Eliashbergfunktion aus Tunnelkontaktspektren zu bestimmen [211]. Gegebenenfalls sind die hier vorgeführten Rechnungen zu wiederholen.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Alle Menschen sind klug – die
einen vorher, die anderen
nachher.

(Voltaire)

In dieser Arbeit werden niederfrequente optische Messungen an vier neuartigen Supraleitern vorgestellt. Im Bereich von 100 GHz bis 3 THz zeigen die vier untersuchten Systeme – $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$, $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$, T' - Pr_2CuO_4 und Si:Ga – ein sehr unterschiedliches Verhalten. Die beiden erst genannten Supraleiter sind Mehrband-supraleiter, bei denen die Cooper-Paarkopplung unterschiedlich für verschiedene Fermiflächen ist. T' - Pr_2CuO_4 ist ein undotierter Kuperatsupraleiter, der nach bisheriger Lehrmeinung nicht existieren dürfte. Mit THz-Spektroskopie konnte erstmals die Bildung einer Meißner-Phase in T' - Pr_2CuO_4 mit optischen Methoden beobachtet werden. Eine gewisse Sonderstellung nimmt Si:Ga als amorpher Supraleiter ein. Si:Ga wird durch Ionenimplantation von Gallium in einen Siliziumwafer hergestellt. Es besteht die Hoffnung, mit Si:Ga halb- und supraleitende Logikblöcke in großem Maßstab auf einem Chip vereinen zu können, da die Ionenimplantation mit den Produktionsprozessen der Halbleiterindustrie kompatibel ist.

$\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ gehört zur Klasse der unmagnetischen Borkarbide. Trotz zahlreicher Messungen mit unterschiedlichen Methoden sind wichtige Fragen wie der Kopplungsmechanismus und die zugrunde liegende Energielückensymmetrie nicht beantwortet. In dieser Arbeit wurden THz-Transmissionsmessungen an dünnen Filmen mit unterschiedlichem Verunreinigungsgrad durchgeführt. Das Temperaturverhalten der supraleitenden Energielücke kann bereits direkt in den optischen Transmissionsexperimenten verfolgt werden. Da der Wert der optischen Leitfähigkeit sehr groß ist, liegt das gemessene Transmissionslevel stets unterhalb von 10^{-3} . Es wird ein Transmissionsmaximum bei $(1,25 \pm 0,05)$ THz nahe dem Temperaturnullpunkt beobachtet. Das Verhältnis $2\Delta(0)/(k_{\text{B}}T_{\text{c}})$ beträgt $4,0 \pm 0,1$, und deutet auf mittlere

bis starke Kopplung hin. Die Kenngrößen $\Delta(T)$, $\lambda(T)$ und $n_s(T)$ können mit der BCS-Theorie beschrieben werden, jedoch werden Abweichungen beobachtet. Charakteristisch für die untersuchten Proben ist eine hohe Restleitfähigkeit und eine niederfrequente Absorption. Diese beiden Aspekte zusammen sind Indizienbeweise für ein kompliziertes Mehrbandverhalten in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$. In den experimentellen Daten treten keine offensichtlichen Anzeichen für Mehrbandsupraleitung auf. In dieser Arbeit durchgeführte Mehrbandrechnungen mit dem BCS-Formalismus favorisieren eine Anisotropie auf mindestens einem Band. Zum jetzigen Zeitpunkt existiert kein Modell, welches die optischen Daten vollständig erklären kann. Die in dieser Arbeit durchgeführten optischen Messungen an Filmen mit unterschiedlichem Verunreinigungsgrad erlauben es, theoretische Modelle auf ihre Gültigkeit zu testen.

$\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ ist ein mit Kobalt dotiertes Eisenpniktid. Die kritische Temperatur liegt bei 22 K. Knapp unterhalb dieser Temperatur bildet sich im Realteil der optischen Leitfähigkeit ein Kohärenzpeak aus. Theoretische Modelle und Bandstrukturdaten legen nahe, dass die Supraleitung auf zwei Bändern stattfindet. Mit dem $s + (s + d)$ -Modell ist es gelungen, die Form des Kohärenzpeaks und das Temperaturverhalten der Eindringtiefe zu beschreiben. Hervorzuheben ist, dass das $s + (s + d)$ -Modell mit einem sehr ähnlichen Parametersatz die Reflektionsmessungen von Wu *et al.* an $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,92}\text{Co}_{0,08})_2\text{As}_2$ -Volumenproben beschreibt. Die verwendeten Modellparameter deuten auf eine starke Anisotropie der Energielücke hin. In der Literatur wird für die Eisenpniktide das s_{\pm} -Modell favorisiert. Für die s_{\pm} -Wellensymmetrie wird eine exponentiell ansteigende Eindringtiefe erwartet. Die beobachtete Eindringtiefe folgt für niedrige Temperaturen jedoch einem Potenzgesetz, dessen Exponent etwas größer als zwei ist. Durch Interbandstreuung kann das beobachtete Verhalten von $\Delta\lambda(T) \propto T^2$ im s_{\pm} -Modell erklärt werden. Interbandstreuung hat auf die s_{\pm} -Symmetrie den selben Einfluss wie magnetische Verunreinigungen auf einen konventionellen s -Wellensupraleiter. Durch magnetische Verunreinigungen wird jedoch der Kohärenzpeak in klassischen s -Wellensupraleitern unterdrückt. Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es kein vollständiges s_{\pm} -Modell für die optische Leitfähigkeit. Aus den oben genannten Gründen ist jedoch anzunehmen, dass das s_{\pm} -Modell den beobachteten Kohärenzpeak in σ_1 und das Potenzverhalten von $\lambda(T)$ nicht gleichzeitig erklären kann.

$T'\text{-Pr}_2\text{CuO}_4$ ist ein nominell undotierter Kupratsupraleiter mit einer kritischen Temperatur von 27,2 K. Undotierte Kupratsupraleiter sollten nach bisheriger Lehrmeinung nicht existieren, da sie nicht mit dem gängigen Mott-Hubbard-Modell für Kuprate kompatibel sind. In den durchgeführten Untersuchungen waren die Proben im Normalzustand metallisch, und konnten mit dem Drude-Modell beschrieben werden. Unterhalb der kritischen Temperatur ließ sich der Meißner-Effekt im THz-Bereich eindeutig beobachten. Die gemessene Eindringtiefe $\lambda(T \rightarrow 0) = (1,8 \pm 0,2) \mu\text{m}$ ist erstaunlich hoch verglichen mit anderen Kupraten bei ähnlichem T_c . Die Dichte des supraleitenden Kondensats ist sehr gering. Die experimentellen Daten $n_s =$

$\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ für T' -Pr₂CuO₄ lassen sich über den gesamten Temperaturbereich gut mit dem Modell einer d -artigen Energielücke beschreiben. Bei genauerer Betrachtung des Tieftemperaturverhaltens werden Abweichungen beobachtet. Der Versuch die Messdaten über einen möglichst weiten Temperaturbereich ($T \leq T_c/2$) mit einem beliebigen Potenzgesetz entsprechend $\Delta\lambda(T) \propto T^n$ zu beschreiben resultiert in $n = 2,8 \pm 0,2$. Ein Potenzverhalten von $T^{2,6}$ bis T^3 ist im Eliashbergformalismus mit der $d_{x^2+y^2}$ -Symmetrie vereinbar.

Si:Ga wird mittels Ionenimplantation von Gallium auf einen Siliziumwafer hergestellt. Durch den Ionenbeschuss bildet sich an der Oberfläche eine galliumreiche etwa 10 nm dünne Schicht aus. Ein großer Bereich der Waferoberfläche geht in ein amorphes Atomgemisch über, mit vereinzelt Galliumclustern. Im zur Verfügung stehenden Frequenzbereich konnten keine Anzeichen für Lokalisierungseffekte durch Galliumanreicherungen beobachtet werden. Unterhalb von $T_c = 6,7$ K wird der Meißner-Effekt in der optischen Leitfähigkeit direkt beobachtet. Der gemessene Quotient $n_s(T) = \lambda^2(0)/\lambda^2(T) = 1 - (T/T_c)^4$ folgt dem vorhergesagten Verhalten eines Supraleiters mit s -Wellensymmetrie. Es wurden Eliashbergrechnungen durchgeführt und mit der gemessenen Frequenzabhängigkeit verglichen. Die Größe der Energielücke beträgt $2\Delta(0) = 2,64$ meV ($21,3$ cm⁻¹). Die zusätzlichen Streuprozesse im amorphen Zustand überführen das schwach gekoppelte, leicht anisotrope Gallium in einen sehr stark gekoppelten s -Wellensupraleiter mit dem BCS-Verhältnis $2\Delta(0)/(k_B T_c) = 4,6 \pm 0,1$.

A. Anhang

Ein Problem nur oberflächlich
zu lösen ist unverantwortlich.

(Eduard Ploier)

A.1. Maxwellgleichungen in Materie

Die Maxwellgleichungen in Materie und in SI-Einheiten lauten [44]

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{A.4})$$

A.2. Fresnelsche Formeln

Die vollständigen Fresnelschen Formeln für den Übergang $a \rightarrow b$ einer elektromagnetischen Welle lauten [43, 44]

$$r_{ab,\perp} = \frac{\hat{n}_a \cos \alpha - \frac{\hat{\mu}_a}{\hat{\mu}_b} \hat{n}_b \cos \beta}{\hat{n}_a \cos \alpha + \frac{\hat{\mu}_a}{\hat{\mu}_b} \hat{n}_b \cos \beta} \quad (\text{A.5}) \quad t_{ab,\perp} = \frac{2\hat{n}_a \cos \alpha}{\hat{n}_a \cos \alpha + \frac{\hat{\mu}_a}{\hat{\mu}_b} \hat{n}_b \cos \beta} \quad (\text{A.7})$$

$$r_{ab,\parallel} = \frac{\frac{\hat{\mu}_a}{\hat{\mu}_b} \hat{n}_b \cos \alpha - \hat{n}_a \cos \beta}{\hat{n}_a \cos \beta + \frac{\hat{\mu}_a}{\hat{\mu}_b} \hat{n}_b \cos \alpha} \quad (\text{A.6}) \quad t_{ab,\parallel} = \frac{2\hat{n}_a \cos \alpha}{\hat{n}_a \cos \beta + \frac{\hat{\mu}_a}{\hat{\mu}_b} \hat{n}_b \cos \alpha} \quad (\text{A.8})$$

Diese Gleichungen beschreiben die Transmissions- und Reflektionskoeffizienten für die elektrischen Felder. Der zweite Index gibt die Polarisationsrichtung zur Einfallsebene an.

A.3. Anisotrope BCS-Theorie

Mit Gleichung (2.54) steht eine Formel zur Verfügung, um die optische Leitfähigkeit für eine isotrope Energielücke zu berechnen. Auf eine anisotrope Energielücke ist diese Formel nicht anwendbar. In diesem Abschnitt wird die Berechnung der anisotropen optischen Leitfähigkeit nach Schürer *et al.* vorgestellt [131]. Ich habe ein Programm geschrieben, um die anisotropen BCS-Wellengleichungen numerisch zu lösen. Der C++ Quelltext ist auf Anfrage erhältlich.

Eine anisotrope Energielücke, definiert als [131]

$$\Delta_{s+d}(\varphi) = \alpha\Delta_0 + \sqrt{1-\alpha^2}\Delta_0\sqrt{2}\cos 2\varphi \quad (\text{A.9})$$

variiert mit dem Winkel φ . Der Anisotropieparameter α erlaubt es, zwischen reiner s -Wellensymmetrie ($\alpha = 1$) und reiner d -Wellensymmetrie ($\alpha = 0$) zu wechseln. Die tatsächliche Verteilung von s - und d -Welle ist nicht mit dem Anisotropieparameter α zu verwechseln, obwohl beide eng miteinander verknüpft sind. Der s -Anteil an der $s + d$ -Superposition ist durch $x = \alpha/(\alpha + \sqrt{1-\alpha^2})$ gegeben. Über den Parameter Δ_0 wird die gemittelte Energielücke $\Delta_0 = \langle \sqrt{\Delta_{s+d}^2(\varphi)} \rangle_\varphi$ eingestellt, wobei mit $\langle \dots \rangle_\varphi$ die Integralmittelung $(2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \dots d\varphi$ gemeint ist.

Die zu lösenden Renormierungsgleichungen lauten [131]:

$$\tilde{\omega}(\nu) = \nu + i\pi t^+ \left\langle \frac{\tilde{\omega}(\nu)}{\sqrt{\tilde{\omega}^2(\nu) - \tilde{\Delta}_{s+d}^2(\nu, \varphi)}} \right\rangle_\varphi \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{\Delta}_s(\nu) = \alpha\Delta_0 + i\pi t^+ \left\langle \frac{\tilde{\Delta}_{s+d}(\nu, \varphi)}{\sqrt{\tilde{\omega}^2(\nu) - \tilde{\Delta}_{s+d}^2(\nu, \varphi)}} \right\rangle_\varphi, \quad (\text{A.11})$$

mit $\tilde{\Delta}_{s+d}(\nu, \varphi) = \tilde{\Delta}_s(\nu) + \sqrt{1-\alpha^2}\Delta_0\sqrt{2}\cos 2\varphi$. Das nichtlineare, gekoppelte Integralgleichungssystem (A.11) ist für die Frequenz ν mit der Streurate πt^+ zu lösen. Beim Wurzelziehen ist darauf zu achten, stets den positiv imaginären Zweig zu wählen, falls die Lösung komplex ist. Im sauberen Grenzfall bilden sich für $\alpha \leq \sqrt{2/3}$ Knoten in der Energielücke aus. Für hohe Streuraten und wenn der s -Anteil an der $s + d$ -Superposition hoch genug ist, kann sich auch für $\alpha \leq \sqrt{2/3}$ eine endliche Energielücke ausbilden. In der Literatur spricht man vom „Anheben“ einer Nullstelle [111, 112].

Nachdem die anisotropen BCS-Wellengleichungen gelöst wurden, wird mit [131]

$$\hat{\sigma}(\nu) = \frac{i}{\nu} \frac{e^2 N(0) v_F^2}{2} \langle S(\nu, \varphi) \rangle_\varphi \quad (\text{A.12})$$

die optische Leitfähigkeit des Supraleiters berechnet. Dabei steht e für die Elementarladung, $N(0)$ für die Zustandsdichte an der Fermienergie und v_F für die Fermigeschwindigkeit. Der Ausdruck $S(\nu, \varphi)$ ist gegeben durch [131]

$$\begin{aligned}
S(\nu, \varphi) = & \int_0^\infty \tanh\left(\frac{\omega}{2T}\right) \cdot \\
& \cdot \frac{1 - N(\omega, \varphi)N(\omega + \nu, \varphi) - P(\omega, \varphi)P(\omega + \nu, \varphi)}{E(\omega, \varphi) + E(\omega + \nu, \varphi)} d\omega + \\
& + \int_0^\infty \tanh\left(\frac{\omega + \nu}{2T}\right) \cdot \\
& \cdot \frac{1 - N^*(\omega, \varphi)N^*(\omega + \nu, \varphi) - P^*(\omega, \varphi)P^*(\omega + \nu, \varphi)}{E^*(\omega, \varphi) + E^*(\omega + \nu, \varphi)} d\omega + \\
& + \int_0^\infty \left[\tanh\left(\frac{\omega + \nu}{2T}\right) - \tanh\left(\frac{\omega}{2T}\right) \right] \cdot \\
& \cdot \frac{1 + N^*(\omega, \varphi)N(\omega + \nu, \varphi) + P^*(\omega, \varphi)P(\omega + \nu, \varphi)}{E(\omega + \nu, \varphi) - E^*(\omega, \varphi)} d\omega + \\
& + \int_{-\nu}^0 \tanh\left(\frac{\omega + \nu}{2T}\right) \cdot \\
& \cdot \left[\frac{1 - N^*(\omega, \varphi)N^*(\omega + \nu, \varphi) - P^*(\omega, \varphi)P^*(\omega + \nu, \varphi)}{E^*(\omega, \varphi) + E^*(\omega + \nu, \varphi)} + \right. \\
& \left. + \frac{1 + N^*(\omega, \varphi)N(\omega + \nu, \varphi) + P^*(\omega, \varphi)P(\omega + \nu, \varphi)}{E(\omega + \nu, \varphi) - E^*(\omega, \varphi)} \right] d\omega.
\end{aligned} \tag{A.13}$$

Mit dem Sternchen (*) ist der konjugiert komplexe Ausdruck gemeint. Die verwendeten Hilfsfunktionen lauten [131]

$$E(\nu, \varphi) = \sqrt{\tilde{\omega}^2(\nu) - \tilde{\Delta}_{s+d}^2(\nu, \varphi)} \tag{A.14}$$

$$N(\nu, \varphi) = \frac{\tilde{\omega}(\nu)}{E(\nu, \varphi)} \tag{A.15}$$

$$P(\nu, \varphi) = \frac{\tilde{\Delta}_{s+d}(\nu, \varphi)}{E(\nu, \varphi)} \tag{A.16}$$

und sind durch die Lösung des Gleichungssystems (A.11) festgelegt.

Das soeben vorgestellte $s+d$ -Modell der optischen Leitfähigkeit kann um N Bänder erweitert werden, indem die optische Leitfähigkeit

$$\hat{\sigma}(\nu) = \sum_{i=1}^N x_i \hat{\sigma}_{(i)}(\nu) \tag{A.17}$$

aufgeteilt wird. Es ist stets darauf zu achten, dass $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ erfüllt ist.

A.4. Eliashbergtheorie

Es gibt zwei Versionen der Eliashbergnäherungen, deren Gleichungen entlang der reellen und imaginären Achse formuliert sind [59]. Aus eigener Erfahrung rate ich davon ab, die originalen Eliashberggleichungen entlang der reellen Achse zu lösen. Es handelt sich hierbei um inhomogene nichtlineare Integralgleichungen mit zahlreichen Singularitäten. Eine numerische Lösung entlang der reellen Achse zu konstruieren ist möglich, aber sehr zeitaufwändig. Der C++ Quelltext ist auf Anfrage erhältlich.

Bedeutend schneller und einfacher lassen sich die Eliashberggleichungen entlang der imaginären Achse lösen, da die numerischen Hürden deutlich geringer sind. Die Eliashberggleichungen entlang der imaginären Achse lauten [58, 59]

$$\phi(i\omega_m) = \pi T \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left([\lambda(i\omega_m - i\omega_n) - \Theta(\omega_c - |\omega_n|)\mu^*] \cdot \frac{\phi(i\omega_n)}{\sqrt{\omega_n^2 Z^2(i\omega_n) + \phi^2(i\omega_n)}} \right) \quad (\text{A.18})$$

$$Z(i\omega_m) = 1 + \pi T \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left(\lambda(i\omega_m - i\omega_n) \frac{(\omega_n/\omega_m)Z(i\omega_n)}{\sqrt{\omega_n^2 Z^2(i\omega_n) + \phi^2(i\omega_n)}} \right) \quad (\text{A.19})$$

für eine s -Wellensymmetrie mit konstanter Zustandsdichte. Die Gapfunktion, definiert als $\Delta(i\omega_m) = \phi(i\omega_m)/Z(i\omega_m)$, und die Renormierungsfunktion $Z(i\omega_m)$ beschreiben die supraleitenden Eigenschaften. Mit dem Parameter μ^* wird das Coulomb-Pseudopotential bezeichnet, dass der Cooper-Paarbildung entgegenwirkt. Damit das Gleichungssystem (A.19) konvergiert, wird die Summation bis zur Abschneidefrequenz ω_c über die Stufenfunktion Θ sichergestellt. Es wird empfohlen, für die Abschneidefrequenz die sechsfache Debye Frequenz zu wählen [58, 59]. Über das Austauschintegral

$$\lambda(i\omega_m - i\omega_n) = 2 \int_0^{\infty} \frac{\nu \alpha^2(\nu) F(\nu)}{\nu^2 - (\omega_n - \omega_m)^2} d\nu \quad (\text{A.20})$$

sind die Eliashberggleichungen (A.19) mit der Eliashbergfunktion $\alpha^2(\nu)F(\nu)$ verknüpft. Mit $i\omega_n$ wird die n -te Matsubara Frequenz bezeichnet, die definiert ist als $i\omega_n = i\pi T(2n-1)$ mit $n = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$ und der Temperatur T . Bei der Lösung des Gleichungssystems (A.19) ist darauf zu achten, eine der Temperatur entsprechend hohe Anzahl an Matsubara Frequenzen zu verwenden.

Das Gleichungssystem (A.19) wird gelöst, indem beide Gleichungen als Iterationsvorschrift betrachtet werden. Durch abwechselndes Iterieren konvergiert das Gleichungssystem gegen seine Lösung. Die Iteration kann massiv beschleunigt werden,

wenn zuvor alle Kombinationen des Austauschintegrals (A.20) berechnet wurden. Die gefundene Lösung muss in einem nächsten Schritt auf die reelle Achse projiziert werden. Die Projektion von der imaginären auf die reelle Achse wird mit

$$\begin{aligned}
Z(\omega + i\delta) = & 1 + \frac{i\pi T}{\omega} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left(\lambda(\omega - i\omega_m) \frac{\omega_m Z(i\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 Z^2(i\omega_m) + \phi^2(i\omega_m)}} \right) + \\
& + \frac{i\pi}{\omega} \int_0^{\infty} \alpha^2(\nu) F(\nu) \left\{ [n(\nu) + f(\nu - \omega)] \cdot \right. \\
& \cdot \frac{(\omega - \nu) Z(\omega - \nu + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \nu)^2 Z^2(\omega - \nu + i\delta) - \phi^2(\omega - \nu + i\delta)}} + \\
& + [n(\nu) + f(\nu + \omega)] \cdot \\
& \cdot \left. \frac{(\omega + \nu) Z(\omega + \nu + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \nu)^2 Z^2(\omega + \nu + i\delta) - \phi^2(\omega + \nu + i\delta)}} \right\} d\nu
\end{aligned} \tag{A.21}$$

$$\begin{aligned}
\phi(\omega + i\delta) = & \pi T \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left([\lambda(\omega - i\omega_m) - \theta(\omega_c - |\omega_m|)\mu^*] \cdot \right. \\
& \cdot \left. \frac{\phi(i\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 Z^2(i\omega_m) + \phi^2(i\omega_m)}} \right) + \\
& + i\pi \int_0^{\infty} \alpha^2(\nu) F(\nu) \left\{ [n(\nu) + f(\nu - \omega)] \cdot \right. \\
& \cdot \frac{\phi(\omega - \nu + i\delta)}{\sqrt{(\omega - \nu)^2 Z^2(\omega - \nu + i\delta) - \phi^2(\omega - \nu + i\delta)}} + \\
& + [n(\nu) + f(\nu + \omega)] \cdot \\
& \cdot \left. \frac{\phi(\omega + \nu + i\delta)}{\sqrt{(\omega + \nu)^2 Z^2(\omega + \nu + i\delta) - \phi^2(\omega + \nu + i\delta)}} \right\} d\nu
\end{aligned} \tag{A.22}$$

bewerkstelligt. Der Zusatz $i\delta$ erinnert an die analytische Projektion. Beim Wurzelziehen ist darauf zu achten, stets den positiv imaginären Zweig zu wählen, falls die Lösung komplex ist. Auch dieses gekoppelte nichtlineare Integralgleichungssystem wird durch mehrfache Iteration an seine Lösung herangeführt. In Abb. 6.10a ist eine so berechnete Lösung exemplarisch gezeigt. Im Gegensatz zur BCS-Theorie ist im Eliashbergformalismus die kritische Temperatur kein frei wählbarer Parameter mehr. Aus der Elektron-Phonon-Wechselwirkung $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ werden über die soeben genannten Gleichungen die kritische Temperatur und die Energielücke selbstkonsistent bestimmt. Die Energielücke selbst ist durch $\Delta_0 = \text{Re} [\Delta(\omega = \Delta_0)]$ implizit definiert [58, 59].

Nachdem die Eliashberggleichungen gelöst wurden, wird mit [58]

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}(\nu) = \frac{ie^2}{m\nu} \left\{ \int_0^\infty \tanh\left(\frac{\omega}{2T}\right) (h_1(\omega, \omega + \nu) - h_2(\omega, \omega + \nu)) d\omega + \right. \\ \left. + \int_{-\nu}^D \tanh\left(\frac{\omega + \nu}{2T}\right) (h_1^*(\omega, \omega + \nu) + h_2(\omega, \omega + \nu)) d\omega \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

die optische Leitfähigkeit des betrachteten Supraleiters berechnet. Der Vorfaktor setzt sich aus der Elektronendichte n , der Elementarladung e und der Elektronenmasse m zusammen. Mit dem Sternchen (*) ist der konjugiert komplexe Ausdruck gemeint, und mit D die Abschnidefrequenz der optischen Leitfähigkeit. Die verwendeten Hilfsfunktionen lauten [58]

$$\begin{aligned} E(\omega) &= \sqrt{\omega^2 Z^2(\omega + i\delta) - \phi^2(\omega + i\delta)} \\ N(\omega) &= \frac{\omega Z(\omega + i\delta)}{E(\omega + i\delta)} \\ P(\omega) &= \frac{\phi(\omega + i\delta)}{E(\omega + i\delta)} \\ h_1(\omega_1, \omega_2) &= \frac{1 - N(\omega_1)N(\omega_2) - P(\omega_1)P(\omega_2)}{2(E(\omega_1) + E(\omega_2))} \\ h_2(\omega_1, \omega_2) &= \frac{1 + N^*(\omega_1)N(\omega_2) + P^*(\omega_1)P(\omega_2)}{2(E(\omega_2) - E^*(\omega_1))}. \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Die so berechnete Leitfähigkeit stimmt mit dem sauberen Grenzfall überein. Durch die Substitution

$$\phi(\omega + i\delta) \rightarrow \phi(\omega + i\delta) + \frac{i}{2\tau} \frac{\phi(\omega + i\delta)}{\sqrt{\omega^2 Z^2(\omega + i\delta) - \phi^2(\omega + i\delta)}} \quad (\text{A.25})$$

$$\omega Z(\omega + i\delta) \rightarrow \omega Z(\omega + i\delta) + \frac{i}{2\tau} \frac{\omega Z(\omega + i\delta)}{\sqrt{\omega^2 Z^2(\omega + i\delta) - \phi^2(\omega + i\delta)}} \quad (\text{A.26})$$

wird dem Modell eine Verunreinigungsstreuung mit der mittleren Streuzeit τ hinzugefügt. Es ist üblich den Hilfsparameter $t^+ = 1/(\pi\tau)$ zu verwenden. Die Gleichungen (A.23) und (A.24) werden durch die Substitution nicht verändert. Entsprechend Andersons Theorem haben Streuprozesse keinen Einfluss auf die supraleitenden Eigenschaften. Die Gapfunktion $\Delta(\omega + i\delta) = \phi(\omega + i\delta)/Z(\omega + i\delta)$ ist invariant gegenüber Verunreinigungen [58, 59]. In Abb. 6.11 ist der Einfluss von Streuprozessen auf die optische Leitfähigkeit gezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kamerlingh Onnes. „The resistance of pure mercury at helium temperatures“. In: *Communications Leiden* 120b (1911), S. 1479–1481.
- [2] H. Kamerlingh Onnes. „The Disappearance of the resistance of mercury“. In: *Communications Leiden* 122b (1911), S. 81–83.
- [3] H. Kamerlingh Onnes. „On the Sudden Change in the Rate at which the Resistance of Mercury Disappears“. In: *Communications Leiden* 124c (1911), S. 799–802.
- [4] W. Buckel und R. Kleiner. *Supraleitung*. 6th. Wiley-VCH, 2004, S. 479.
- [5] L. N. Cooper. „Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas“. In: *Physical Review* 104.4 (Nov. 1956), S. 1189–1190.
- [6] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer. „Microscopic Theory of Superconductivity“. In: *Physical Review* 106.1 (Apr. 1957), S. 162–164.
- [7] J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer. „Theory of Superconductivity“. In: *Physical Review* 108.5 (Dez. 1957), S. 1175–1204.
- [8] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. 2nd. Dover Publications, Inc., 2004, S. 454.
- [9] R. Prozorov. „Superfluid density in a superconductor with an extended d -wave gap“. In: *Su* 21.8 (Juni 2008), S. 082003.
- [10] P. B. Miller. „Penetration Depth in Impure Superconductors“. In: *Physical Review* 113.5 (März 1959), S. 1209–1212.
- [11] M. Sigrist u. a. „ Sr_2RuO_4 - A Realization of Spin Triplet Pairing?“ In: *Physica C: Superconductivity* 282-287 (Aug. 1997), S. 214–217.
- [12] Y. Maeno, T. M. Rice und M. Sigrist. „The Intriguing Superconductivity of Strontium Ruthenate“. In: *Physics Today* 54.1 (Jan. 2001), S. 42–47.
- [13] D. A. Wollman u. a. „Evidence for $d_{x^2-y^2}$ Pairing from the Magnetic Field Modulation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{Pb}}$ Josephson Junctions“. In: *Physical Review Letters* 74.5 (Jan. 1995), S. 797–800.
- [14] J. Paglione und R. L. Greene. „High-temperature superconductivity in iron-based materials“. In: *Nature Physics* 6 (Aug. 2010), S. 645–658.
- [15] T. Fischer u. a. „Highly anisotropic energy gap in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ from optical conductivity measurements“. In: *Physical Review B* 82.22 (Dez. 2010), S. 224507.
- [16] A. I. Posazhennikova, T. Dahm und K. Maki. „Anisotropic s -wave superconductivity: Comparison with experiments on MgB_2 single crystals“. In: *Europhysics Letters* 60.1 (Juli 2002), S. 134–140.
- [17] P. W. Milonni und J. H. Eberly. *Lasers*. Wiley-Interscience, 1988, S. 768.

- [18] K. Reimann u. a. „Direct field-resolved detection of terahertz transients with amplitudes of megavolts per centimeter“. In: *Optics Letters* 28.6 (März 2003), S. 471–473.
- [19] D. H. Auston, K. P. Cheung und P. R. Smith. „Picosecond photoconducting Hertzian dipoles“. In: *Applied Physics Letters* 45.3 (Aug. 1984), S. 284–286.
- [20] L. Zehnder. „Ein neuer Interferenzrefraktor“. In: *Zeitschrift für Instrumentenkunde* 11 (1891), S. 275–285.
- [21] L. Mach. „Über einen Interferenzrefraktor“. In: *Zeitschrift für Instrumentenkunde* 12 (1892), S. 89–93.
- [22] P. Hariharan. „Optical interferometry“. In: *Reports on Progress in Physics* 54.3 (März 1991), S. 339–390.
- [23] G. Grüner. *Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids (Topics in Applied Physics)*. 1st. Bd. 74. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1998, S. 286.
- [24] Marcel J. E. Golay. „Theoretical Consideration in Heat and Infra-Red Detection, with Particular Reference to the Pneumatic Detector“. In: *Review of Scientific Instruments* 18.5 (Mai 1947), S. 347–356.
- [25] Marcel J. E. Golay. „The Theoretical and Practical Sensitivity of the Pneumatic Infra-Red Detector“. In: *Review of Scientific Instruments* 20.11 (Nov. 1949), S. 816–820.
- [26] P. L. Richards. „Bolometers for infrared and millimeter waves“. In: *Journal of Applied Physics* 76.1 (März 1994), S. 1–24.
- [27] A. V. Pronin u. a. „Phase-sensitive terahertz spectroscopy with backward-wave oscillators in reflection mode“. In: *Review of Scientific Instruments* 80.12 (Dez. 2009), S. 123904.
- [28] A. V. Pronin u. a. „Phase-sensitive terahertz spectroscopy with BWOs in reflection mode“. In: *34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2009)*. Bd. 1-2. Institute of Electrical und Electronics Engineers. Sep. 2009, S. 824–825.
- [29] M. Dressel und G. Grüner. *Electrodynamics of Solids - Optical Properties of Electrons in Matter*. 1st. Cambridge University Press, 2002, S. 474.
- [30] M. Born und E. Wolf. *Principles of Optics*. 7th. Cambridge University Press, 2002, S. 986.
- [31] A. V. Pronin u. a. „B-T phase diagram of CoCr_2O_4 in magnetic fields up to 14 T“. In: *Physical Review B* 85.1 (Jan. 2012), S. 012101.
- [32] A. V. Pronin u. a. „Inter-sublattice exchange magnon in CoCr_2O_4 “. Zur Veröffentlichung eingereicht bei Physical Review B. 2012.
- [33] Q. Wu und X.-C. Zhang. „Ultrafast electro-optic field sensors“. In: *Applied Physics Letters* 68.12 (Jan. 1996), S. 1604.
- [34] A. Leitenstorfer u. a. „Detectors and sources for ultrabroadband electro-optic sampling: Experiment and theory“. In: *Applied Physics Letters* 74.11 (Jan. 199), S. 1516.
- [35] A. Dreyhaupt u. a. „High-intensity terahertz radiation from a microstructured large-area photoconductor“. In: *Applied Physics Letters* 86.12 (März 2005), S. 121114.
- [36] A. Dreyhaupt u. a. „Optimum excitation conditions for the generation of high-electric-field terahertz radiation from an oscillator-driven photoconductive device“. In: *Optics Letters* 31.10 (Feb. 2006), S. 1546–1548.
- [37] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14th. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2006, S. 754.

-
- [38] T. Dekorsy. „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum ultraschnellen Transport optisch induzierter Ladungsträger in Oberflächenraumladungszonen von III-V-Halbleitern“. Dissertation. RWTH Aachen, 1993.
 - [39] T. Fischer. „Herstellung, Charakterisierung und theoretische Untersuchung von optisch induzierbaren THz-Emittern auf GaAs-Basis“. Praxissemester. Forschungszentrum Rossendorf, 2005.
 - [40] M. B. Johnston u. a. „Simulation of terahertz generation at semiconductor surfaces“. In: *Physical Review B* 65.16 (März 2002), S. 165301.
 - [41] P. C. M. Planken u. a. „Measurement and calculation of the orientation dependence of terahertz pulse detection in ZnTe“. In: *Journal of the Optical Society of America B* 18.3 (März 2001), S. 313–317.
 - [42] Q. Wu und X.-C. Zhang. „Free-space electro-optics sampling of mid-infrared pulses“. In: *Applied Physics Letters* 71.10 (Juli 1997), S. 1285.
 - [43] E. Hecht. *Optik*. 5th. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2009, S. 1125.
 - [44] H. Römer. *Theoretical Optics*. Wiley-VCH, 2005, S. 375.
 - [45] M. W. McCall, A. Lakhtakia und W. S. Weiglhofer. „The negative index of refraction demystified“. In: *European Journal of Physics* 23.3 (Mai 2002), S. 353–359.
 - [46] O. S. Heavens. *Optical Properties of Thin Solid Films*. Dover Publications, Inc., 1965, S. 261.
 - [47] A. Pimenov. „Submillimeter-Wave Electrodynamics of Superconductors“. Habilitationsschrift. Universität Augsburg, 2001.
 - [48] R. A. Hein. „ac magnetic susceptibility, Meissner effect, and bulk superconductivity“. In: *Physical Review B* 33.11 (Juni 1986), S. 7539–7549.
 - [49] R. A. Ferrell und R. E. Glover. „Conductivity of Superconducting Films: A Sum Rule“. In: *Physical Review* 109.4 (Feb. 1958), S. 1398–1399.
 - [50] D. C. Mattis und J. Bardeen. „Theory of the Anomalous Skin Effect in Normal and Superconducting Metals“. In: *Physical Review* 111.2 (Juli 1958), S. 412–417.
 - [51] A. J. Berlinsky u. a. „Two-fluid interpretation of the conductivity of clean BCS superconductors“. In: *Physical Review B* 48.6 (Aug. 1993), S. 4074–4079.
 - [52] G. Rickayzen. *Theory of Superconductivity*. Interscience monographs and texts in physics and astronomy 14. Interscience, 1965, S. 483.
 - [53] W. Zimmermann u. a. „Optical conductivity of BCS superconductors with arbitrary purity“. In: *Physica C: Superconductivity* 183.1-3 (Nov. 1991), S. 99–104.
 - [54] G. Bimonte u. a. „Optical BCS conductivity at imaginary frequencies and dispersion energies of superconductors“. In: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 43.14 (März 2010), S. 145304.
 - [55] L. C. Hebel und C. P. Slichter. „Nuclear Relaxation in Superconducting Aluminum“. In: *Physical Review* 107.3 (Aug. 1957), S. 901–902.
 - [56] L. C. Hebel und C. P. Slichter. „Nuclear Spin Relaxation in Normal and Superconducting Aluminum“. In: *Physical Review* 113.6 (März 1959), S. 1504–1519.
 - [57] L. C. Hebel. „Theory of Nuclear Spin Relaxation in Superconductors“. In: *Physical Review* 116.1 (Okt. 1959), S. 79–81.

- [58] K. H. Bennemann und J. B. Ketterson. *Superconductivity*. Bd. 1-2. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2008, S. 762.
- [59] J. P. Carbotte. „Properties of boson-exchange superconductors“. In: *Reviews on Modern Physics* 62.4 (Okt. 1990), S. 1027–1157.
- [60] T. Siegrist u. a. „The crystal structure of superconducting $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and the related phase LuNiBC “. In: *Nature Physics* 367 (Jan. 1994), S. 254–256.
- [61] B. Bergk u. a. „Anisotropic Multiband Many-Body Interactions in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review Letters* 100.25 (Juni 2008), S. 257004.
- [62] R. J. Cava u. a. „Superconductivity in the quaternary intermetallic compounds $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Nature Physics* 367 (Jan. 1994), S. 252–253.
- [63] R. Nagarajan u. a. „Bulk superconductivity at an elevated temperature ($T_c = 12$ K) in a nickel containing alloy system Y-Ni-B-C “. In: *Physical Review Letters* 72.2 (Jan. 1994), S. 274–277.
- [64] K.-H. Müller und V. N. Narozhnyi. „Interaction of superconductivity and magnetism in borocarbide superconductors“. In: *Reports on Progress in Physics* 64.8 (Juli 2001), S. 943–1008.
- [65] P. Thalmeier und G. Zwicknagl. „Unconventional Superconductivity and Magnetism in Lanthanide and Actinide Intermetallic Compounds“. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 34 (Apr. 2005), S. 135–287.
- [66] P. C. Canfield, P. L. Gammel und D. J. Bishop. „New Magnetic Superconductors: A Toy Box for Solid-State Physicists“. In: *Physics Today* 51.10 (Okt. 1998), S. 40–46.
- [67] S.-L. Drechsler u. a. „A brief comparison of superconductivity in borocarbides and cuprates“. In: *Physica C: Superconductivity* 364-365 (Nov. 2001), S. 31–36.
- [68] K. Yamauchi u. a. „Band structure calculations and Fermi surfaces of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physica C: Superconductivity* 412-414.1 (Okt. 2004), S. 225–229.
- [69] S. B. Dugdale u. a. „Fermi surfaces of rare-earth nickel borocarbides“. In: *Superconductor Science and Technology* 22.1 (Jan. 2009), S. 014002.
- [70] P. Starowicz u. a. „Direct observation of a Fermi surface and superconducting gap in $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review B* 77.13 (Apr. 2008), S. 134520.
- [71] S.-L. Drechsler u. a. „Electronic structure and anisotropic superconductivity in diborides and borocarbides“. In: *Physica C: Superconductivity* 408-410 (Apr. 2004), S. 104–106.
- [72] D. D. Lawrie und J. P. Franck. „Boron isotope effect in Ni and Pd based borocarbide superconductors“. In: *Physica C: Superconductivity* 245.1-2 (Apr. 1995), S. 159–163.
- [73] K. O. Cheon, I. R. Fisher und P. C. Canfield. „Boron isotope effect in single-crystal $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ superconductors“. In: *Physica C: Superconductivity* 312.1-2 (Jan. 1999), S. 35–39.
- [74] T. Ekino u. a. „Superconducting energy gap in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physica C: Superconductivity* 235-240.4 (Dez. 1994), S. 2529–2530.
- [75] R. Movshovich u. a. „Specific heat of single-crystal $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{TmNi}_2\text{B}_2\text{C}$ superconductors“. In: *Physica C: Superconductivity* 227.3-4 (Juli 1994), S. 381–386.
- [76] A. Andreone u. a. „Microwave properties of $\text{RE-Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{RE} = \text{Y, Er}$) superconducting thin films“. In: *Physica C: Superconductivity* 319.3-4 (Juni 1999), S. 141–149.

-
- [77] K. Izawa u. a. „Gap Function with Point Nodes in Borocarbide Superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review Letters* 89.13 (Sep. 2002), S. 137006.
 - [78] E. Boaknin u. a. „Highly Anisotropic Gap Function in Borocarbide Superconductor $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review Letters* 87.23 (Nov. 2001), S. 237001.
 - [79] T. Park u. a. „Evidence for Nodal Quasiparticles in the Nonmagnetic Superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ via Field-Angle-Dependent Heat Capacity“. In: *Physical Review Letters* 90.17 (Apr. 2003), S. 177001.
 - [80] T. Watanabe u. a. „Anisotropy of the Superconducting Gap of the Borocarbide Superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ with Ultrasonic Attenuation“. In: *Physical Review Letters* 92.14 (Apr. 2004), S. 147002.
 - [81] P. Martínez-Samper u. a. „Phonon-mediated anisotropic superconductivity in the Y and Lu nickel borocarbides“. In: *Physical Review B* 67.1 (Jan. 2003), S. 014526.
 - [82] P. Raychaudhuri u. a. „Evidence of Gap Anisotropy in Superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ Using Directional Point-Contact Spectroscopy“. In: *Physical Review Letters* 93.15 (Okt. 2004), S. 156802.
 - [83] Y. G. Naidyuk u. a. „Point-contact spectroscopy of the borocarbide superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physica C: Superconductivity* 460-462.1 (Sep. 2007), S. 103–104.
 - [84] Y. G. Naidyuk u. a. „Point-contact spectroscopy of the nickel borocarbide superconductors $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$)“. In: *Physica C: Superconductivity* 460-462.1 (Sep. 2007), S. 107–110.
 - [85] X. Lu u. a. „Superconducting order parameter in nonmagnetic borocarbides $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($\text{R} = \text{Y, Lu}$) probed by point-contact Andreev reflection spectroscopy“. In: *Physical Review B* 83.10 (März 2011), S. 104519.
 - [86] K. Maki, P. Thalmeier und H. Won. „Anisotropic s-wave superconductivity in borocarbides $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review B* 65.14 (März 2002), S. 140502.
 - [87] K. Maki, H. Won und S. Haas. „Quasiparticle spectrum of the hybrid $s + g$ -wave superconductors $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review B* 69.1 (Jan. 2004), S. 012502.
 - [88] Q. Yuan u. a. „Impurity effects on $s + g$ -wave superconductivity in borocarbides $\text{Y(Lu)Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review B* 68.17 (Nov. 2003), S. 174510.
 - [89] S. Mukhopadhyay u. a. „Magnetic-field dependence of superconducting energy gaps in $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$: Evidence of multiband superconductivity“. In: *Physical Review B* 72.1 (Juli 2005), S. 014545.
 - [90] H. Kontani. „Theory of anisotropic s -wave superconductivity with point-node-like gap minima: Analysis of $(\text{Y,Lu})\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review B* 70.5 (Aug. 2004), S. 054507.
 - [91] S. V. Shulga u. a. „Upper Critical Field Peculiarities of Superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review Letters* 80.8 (Feb. 1998), S. 1730–1733.
 - [92] N. L. Bobrov u. a. „Point-contact spectroscopy investigation of superconducting-gap anisotropy in the nickel borocarbide compound $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review B* 71.1 (Jan. 2005), S. 014512.
 - [93] C. L. Huang u. a. „Comparative analysis of specific heat of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ using nodal and two-gap models“. In: *Physical Review B* 73.1 (Jan. 2006), S. 012502.
 - [94] P. Raychaudhuri u. a. „Evidence of multiband superconductivity in the quaternary borocarbide superconductor $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ using directional point-contact spectroscopy“. In: *Physica C: Superconductivity* 460-462.1 (Sep. 2007), S. 95–98.

- [95] F. Weber u. a. „Direct Observation of the Superconducting Gap in Phonon Spectra“. In: *Physical Review Letters* 101.23 (Dez. 2008), S. 237002.
- [96] S. Manalo u. a. „Superconducting properties of $\text{Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ and $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{B}_2\text{N}_{3-\delta}$: A comparison between experiment and Eliashberg theory“. In: *Physical Review B* 63.10 (Feb. 2001), S. 104508.
- [97] K. Widder u. a. „Dielectric Function of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ between 10 meV and 50 eV“. In: *Europhysics Letters* 30.1 (Apr. 1995), S. 55–60.
- [98] F. Bommeli u. a. „Optical Conductivity of the Superconductors $\text{LNi}_2\text{B}_2\text{C}$ (L = Lu and Y)“. In: *Physical Review Letters* 78.3 (Jan. 1997), S. 547–550.
- [99] J. H. Kim u. a. „Infrared and optical properties of single-crystal $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ superconductor“. In: *Physica C: Superconductivity* 341-348.4 (Nov. 2000), S. 2233–2234.
- [100] T. Yokoya u. a. „Ultrahigh-Resolution Photoemission Spectroscopy of Ni Borocarbides: Direct Observation of the Superconducting Gap and a Change in Gap Anisotropy by Impurity“. In: *Physical Review Letters* 85.23 (Dez. 2000), S. 4952–4955.
- [101] A. Andreone u. a. „Superconducting gap anisotropy of $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ thin films from microwave surface impedance measurements“. In: *Physical Review B* 64.10 (Aug. 2001), S. 100505.
- [102] M. Windt u. a. „Infrared and optical properties of pure and cobalt-doped $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physical Review B* 65.6 (Jan. 2002), S. 064506.
- [103] T. Niemeier u. a. „Biaxially textured $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ thin films on MgO single crystals“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 507.2 (Okt. 2010), S. 345–349.
- [104] L. B. Valdes. „Resistivity Measurements on Germanium for Transistors“. In: *Proceedings of the Institute of Radio Engineers* 42.2 (Feb. 1954), S. 420–427.
- [105] W. E. Pickett und D. J. Singh. „ $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$: A novel Ni-based strong-coupling superconductor“. In: *Physical Review Letters* 72.23 (Juni 1994), S. 3702–3705.
- [106] H. Padamsee, J. E. Neighbor und C. A. Shiffman. „Quasiparticle phenomenology for thermodynamics of strong-coupling superconductors“. In: *Journal of Low Temperature Physics* 12.3-4 (März 1973), S. 387–411.
- [107] A. Andreone u. a. „Transport and tunneling measurements in superconducting $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. In: *Physica C: Superconductivity* 251.3-4 (Sep. 1995), S. 379–382.
- [108] T. Zhang u. a. „Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on $\text{Si}(111)$ “. In: *Nature Physics* 6 (Jan. 2010), S. 104–108.
- [109] R. A. Synowicki und T. E. Tiwald. „Optical properties of bulk $c\text{-ZrO}_2$, $c\text{-MgO}$ and $a\text{-As}_2\text{S}_3$ determined by variable angle spectroscopic ellipsometry“. In: *Thin Solid Films* 455-456 (Apr. 2004), S. 248–255.
- [110] R. Nitsche und T. Fritz. „Determination of model-free Kramers-Kronig consistent optical constants of thin absorbing films from just one spectral measurement: Application to organic semiconductors“. In: *Physical Review B* 70.19 (Nov. 2004), S. 195432.
- [111] V. Mishra u. a. „Lifting of nodes by disorder in extended-s-state superconductors: Application to ferropnictides“. In: *Physical Review B* 79.9 (März 2009), S. 094512.
- [112] J. P. Carbotte und E. Schachinger. „Optical conductivity in ferropnictides with and without gap nodes“. In: *Physical Review B* 81.10 (März 2010), S. 104510.

-
- [113] A. Wälte. „Thermodynamik von Mehrband-Supraleitern“. Dissertation. Technische Universität Dresden, 2006.
 - [114] L. Benfatto, E. Cappelluti und C. Castellani. „Spectroscopic and thermodynamic properties in a four-band model for pnictides“. In: *Physical Review B* 80.21 (Dez. 2009), S. 214522.
 - [115] J. Hwang, J. P. Carbotte und T. Timusk. „Fermi surface arcs and the infrared conductivity of underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.50}$ “. In: *Europhysics Letters* 82.2 (Apr. 2008), S. 27002.
 - [116] A. V. Pronin u. a. „Optical Conductivity and Penetration Depth in MgB_2 “. In: *Physical Review Letters* 87.9 (Aug. 2001), S. 097003.
 - [117] C. P. Moca. „Calculation of the penetration depth in MgB_2 “. In: *Physical Review B* 65.13 (März 2002), S. 132509.
 - [118] H. D. Yang u. a. „Order Parameter of MgB_2 : A Fully Gapped Superconductor“. In: *Physical Review Letters* 87.16 (Sep. 2001), S. 167003.
 - [119] H. J. Choi u. a. „The origin of the anomalous superconducting properties of MgB_2 “. In: *Nature Physics* 418 (Aug. 2002), S. 758–760.
 - [120] A. Wälte u. a. „Weak interband coupling in Mg^{10}B_2 : A specific-heat analysis“. In: *Physical Review B* 73.6 (Feb. 2006), S. 064501.
 - [121] E. J. Nicol und J. P. Carbotte. „Properties of the superconducting state in a two-band model“. In: *Physical Review B* 71.5 (Feb. 2005), S. 054501.
 - [122] T. Fischer u. a. „Direct observation of the superconducting energy gap developing in the optical conductivity spectra of $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ “. 2012.
 - [123] A. S. Sefat u. a. „Superconductivity at 22 K in Co-Doped BaFe_2As_2 Crystals“. In: *Physical Review Letters* 101.11 (Sep. 2008), S. 117004.
 - [124] N. Ni u. a. „Temperature versus doping phase diagrams for $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$ (TM = Ni, Cu, Cu/Co) single crystals“. In: *Physical Review B* 82.2 (Juli 2010), S. 024519.
 - [125] K. Iida u. a. „Strong T_c dependence for strained epitaxial $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ thin films“. In: *Applied Physics Letters* 95.19 (Nov. 2009), S. 192501.
 - [126] Y. Kamihara u. a. „Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26\text{ K}$ “. In: *Journal of the American Chemical Society* 130.11 (Feb. 2008), S. 3296–3297.
 - [127] W. E. Pickett. „The other high-temperature superconductors“. In: *Physica B: Condensed Matter* 296.1-3 (Feb. 2001), S. 112–119.
 - [128] I. I. Mazin und J. Schmalian. „Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview“. In: *Physica C: Superconductivity* 469.9-12 (März 2009), S. 614–627.
 - [129] I. I. Mazin u. a. „Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ “. In: *Physical Review Letters* 101.5 (Juli 2008), S. 057003.
 - [130] K. Kuroki u. a. „Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ “. In: *Physical Review Letters* 101.8 (Aug. 2008), S. 087004.
 - [131] I. Schürer, E. Schachinger und J. P. Carbotte. „Optical conductivity of superconductors with mixed symmetry order parameters“. In: *Physica C: Superconductivity* 303.3-4 (Juli 1998), S. 287–310.

- [132] A. D. Christianson u. a. „Unconventional superconductivity in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from inelastic neutron scattering“. In: *Nature Physics* 456 (Okt. 2008), S. 930–932.
- [133] D. V. Evtushinsky u. a. „Momentum dependence of the superconducting gap in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ “. In: *Physical Review B* 79.5 (Feb. 2009), S. 054517.
- [134] K. Terashima u. a. „Fermi surface nesting induced strong pairing in iron-based superconductors“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106.18 (Apr. 2009), S. 7330–7333.
- [135] T. J. Williams u. a. „Muon spin rotation measurement of the magnetic field penetration depth in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.926}\text{Co}_{0.074})_2\text{As}_2$: Evidence for multiple superconducting gaps“. In: *Physical Review B* 80.9 (Sep. 2009), S. 094501.
- [136] F. Hardy u. a. „Calorimetric evidence of multiband superconductivity in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.925}\text{Co}_{0.075})_2\text{As}_2$ single crystals“. In: *Physical Review B* 81.6 (Feb. 2010), 060501(R).
- [137] T. Kondo u. a. „Momentum Dependence of the Superconducting Gap in $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ Single Crystals Measured by Angle Resolved Photoemission Spectroscopy“. In: *Physical Review Letters* 101.14 (Okt. 2008), S. 147003.
- [138] D. Qian u. a. „Low Energy Electronic Structures in Electron-Doped and Hole-Doped Superconducting $(\text{Ba}/\text{K})(\text{Fe}/\text{Co})_2\text{As}_2$ “. In: *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 23.5 (Jan. 2010), S. 617–619.
- [139] M. A. Tanatar u. a. „Doping Dependence of Heat Transport in the Iron-Arsenide Superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$: From Isotropic to a Strongly k -Dependent Gap Structure“. In: *Physical Review Letters* 104.6 (Feb. 2010), S. 067002.
- [140] J.-Ph. Reid u. a. „Nodes in the gap structure of the iron arsenide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ from c -axis heat transport measurements“. In: *Physical Review B* 82.6 (Aug. 2010), S. 064501.
- [141] C. Martin u. a. „Nonexponential London penetration depth of external magnetic fields in superconducting $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystals“. In: *Physical Review B* 80.2 (Juli 2009), 020501(R).
- [142] B. Muschler u. a. „Band- and momentum-dependent electron dynamics in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ as seen via electronic Raman scattering“. In: *Physical Review B* 80.18 (Nov. 2009), 180510(R).
- [143] Jr. S. Salem-Sugui u. a. „Superconducting fluctuations in the reversible magnetization of the iron-pnictide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ “. In: *Physical Review B* 80.1 (Juli 2009), S. 014518.
- [144] T. Goko u. a. „Superconducting state coexisting with a phase-separated static magnetic order in $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, $(\text{Sr},\text{Na})\text{Fe}_2\text{As}_2$, and CaFe_2As_2 “. In: *Physical Review B* 80.2 (Juli 2009), S. 024508.
- [145] A. V. Chubukov, M. G. Vavilov und A. B. Vorontsov. „Momentum dependence and nodes of the superconducting gap in the iron pnictides“. In: *Physical Review B* 80.14 (Okt. 2009), 140515(R).
- [146] A. Moreo u. a. „Properties of a two-orbital model for oxypnictide superconductors: Magnetic order, B_{2g} spin-singlet pairing channel, and its nodal structure“. In: *Physical Review B* 79.13 (Apr. 2009), S. 134502.
- [147] T. A. Maier u. a. „Origin of gap anisotropy in spin fluctuation models of the iron pnictides“. In: *Physical Review B* 79.22 (Juni 2009), S. 224510.

-
- [148] K. Kuroki u. a. „Pnictogen height as a possible switch between high- T_c nodeless and low- T_c nodal pairings in the iron-based superconductors“. In: *Physical Review B* 79.22 (Juni 2009), S. 224511.
 - [149] E. van Heumen u. a. „Optical properties of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ “. In: *Europhysics Letters* 90.3 (Juni 2010), S. 37005.
 - [150] K. W. Kim u. a. „Evidence for multiple superconducting gaps in optimally doped $\text{BaFe}_{1.87}\text{Co}_{0.13}\text{As}_2$ from infrared spectroscopy“. In: *Physical Review B* 81.21 (Juni 2010), S. 214508.
 - [151] B. Gorshunov u. a. „Direct observation of the superconducting energy gap in the optical conductivity of the iron pnictide superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ “. In: *Physical Review B* 81.6 (Feb. 2010), S. 060509.
 - [152] D. Wu u. a. „Optical investigations of the normal and superconducting states reveal two electronic subsystems in iron pnictides“. In: *Physical Review B* 81.10 (März 2010), S. 100512.
 - [153] D. Wu u. a. „Nodes in the order parameter of superconducting iron pnictides investigated by infrared spectroscopy“. In: *Physical Review B* 82.18 (Nov. 2010), S. 184527.
 - [154] A. Perucchi u. a. „Multi-gap superconductivity in a $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ film from optical measurements at terahertz frequencies“. In: *European Physical Journal B* 77.1 (Aug. 2010), S. 25–30.
 - [155] M. Nakajima u. a. „Evolution of the optical spectrum with doping in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ “. In: *Physical Review B* 81.10 (März 2010), S. 104528.
 - [156] R. P. S. M. Lobo u. a. „Optical signature of subgap absorption in the superconducting state of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ “. In: *Physical Review B* 82.10 (Sep. 2010), S. 100506.
 - [157] R. V. Aguilar u. a. „Pair-breaking effects and coherence peak in the terahertz conductivity of superconducting $\text{BaFe}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{As}_2$ thin films“. In: *Physical Review B* 82.18 (Nov. 2010), S. 180514.
 - [158] T. Kiwa und M. Tonouchi. „Time-Domain Terahertz Spectroscopy of (100) $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}\text{-(Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ Substrate“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 40.1A/B (Jan. 2001), S. 38–40.
 - [159] D. Nakamura u. a. „Terahertz conductivity spectroscopy of Co-doped BaFe_2As_2 Thin Film“. arXiv:0912.4351. Mai 2010.
 - [160] R. T. Gordon u. a. „Unconventional London Penetration Depth in Single-Crystal $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ Superconductors“. In: *Physical Review Letters* 102.12 (März 2009), S. 127004.
 - [161] R. Prozorov u. a. „Anisotropic London penetration depth and superfluid density in single crystals of iron-based pnictide superconductors“. In: *Physica C: Superconductivity* 469.9–12 (März 2009), S. 582–589.
 - [162] E. Schachinger und J. P. Carbotte. „Microwave conductivity in the ferropnictides with specific application to $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ “. In: *Physical Review B* 80.17 (Nov. 2009), S. 174526.
 - [163] R. Modre, I. Schürer und E. Schachinger. „In-plane London penetration depth of superconductors with mixed-symmetry order parameters“. In: *Physical Review B* 57.9 (März 1998), S. 5496–5504.
 - [164] A. B. Vorontsov, M. G. Vavilov und A. V. Chubukov. „Superfluid density and penetration depth in the iron pnictides“. In: *Physical Review B* 79.14 (Apr. 2009), S. 140507.
 - [165] E. J. Nicol und J. P. Carbotte. „Temperature-dependent low-frequency conductivity in marginal-Fermi-liquid theory“. In: *Physical Review B* 44.14 (Okt. 1991), S. 7741–7744.

- [166] E. J. Nicol und J. P. Carbotte. „Effect of pair breaking on the optical conductivity in the clean limit“. In: *Physical Review B* 45.18 (Mai 1992), S. 10519–10526.
- [167] O. Matsumoto u. a. „Generic phase diagram of “electron-doped” T' cuprates“. In: *Physica C: Superconductivity* 469.15-20 (Okt. 2009), S. 924–927.
- [168] O. Matsumoto u. a. „Generic phase diagram of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ “. In: *Physica C: Superconductivity* 470.1 (Dez. 2009), S101–S103.
- [169] N. P. Armitage, P. Fournier und R. L. Greene. „Progress and perspectives on electron-doped cuprates“. In: *Reviews on Modern Physics* 82.3 (Sep. 2010), S. 2421–2487.
- [170] Y. Onose u. a. „Doping Dependence of Pseudogap and Related Charge Dynamics in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ “. In: *Physical Review Letters* 87.21 (Okt. 2001), S. 217001.
- [171] G. M. Luke u. a. „Magnetic order and electronic phase diagrams of electron-doped copper oxide materials“. In: *Physical Review B* 42.13 (Nov. 1990), S. 7981–7988.
- [172] A. V. Pronin u. a. „Temperature dependence of the London penetration depth in Pr_2CuO_4 from millimeter-wave optical experiments“. In: *Physica C: Superconductivity* 473 (Feb. 2012), S. 11–13.
- [173] L. Taillefer. „Scattering and Pairing in Cuprate Superconductors“. In: *Annual Review of Condensed Matter Physics* 1 (Mai 2010), S. 51–70.
- [174] T. Uzumaki, K. Hashimoto und N. Kamehara. „Raman scattering and X-ray diffraction study in layered cuprates“. In: *Physica C: Superconductivity* 202.1-2 (Aug. 1992), S. 175–187.
- [175] O. Matsumoto u. a. „Synthesis and properties of superconducting $T' - \text{R}_2\text{CuO}_4$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)“. In: *Physical Review B* 79.10 (März 2009), S. 100508.
- [176] T. Sekitani, M. Naito und N. Miura. „Kondo effect in underdoped n -type superconductors“. In: *Physical Review B* 67.17 (Mai 2003), S. 174503.
- [177] C. Weber, K. Haule und G. Kotliar. „Strength of correlations in electron- and hole-doped cuprates“. In: *Nature Physics* 6 (Juni 2010), S. 574–578.
- [178] C. Weber, K. Haule und G. Kotliar. „Apical oxygens and correlation strength in electron- and hole-doped copper oxides“. In: *Physical Review B* 82.12 (Sep. 2010), S. 125107.
- [179] A. J. Schultz u. a. „Single-crystal neutron-diffraction structures of reduced and oxygenated $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ “. In: *Physical Review B* 53.9 (März 1996), S. 5157–5159.
- [180] P. G. Radaelli u. a. „Evidence of apical oxygen in Nd_2CuO_y determined by single-crystal neutron diffraction“. In: *Physical Review B* 49.21 (Juni 1994), S. 15322–15326.
- [181] I. W. Sumarlin u. a. „Magnetic structure and spin dynamics of the Pr and Cu in Pr_2CuO_4 “. In: *Physical Review B* 51.9 (März 1995), S. 5824–5839.
- [182] P. Allenspach u. a. „Magnetic properties and antiferromagnetic Cu ordering in Pr_2CuO_4 “. In: *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter* 77.2 (Juli 1989), S. 185–191.
- [183] H. Yamamoto u. a. „Molecular-beam epitaxy of superconducting Pr_2CuO_4 films“. In: *Solid State Communications* 151.10 (Mai 2011), S. 771–774.
- [184] L. Zhao u. a. „The origin of superconductivity in nominally ‘undoped’ $T' - \text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{CuO}_4$ films“. In: *Superconductor Science and Technology* 21.6 (März 2008), S. 065005.
- [185] M. Naito u. a. „Undoped cuprate superconductors - band superconductors or oxygen-doped Mott-Hubbard superconductors?“ In: *Journal of Physics: Conference Series* 108 (2008), S. 012037.

-
- [186] A. Butera u. a. „Depression of the weak-ferromagnetism of CuO_2 planes in Gd_2CuO_4 through Ce and Th doping“. In: *Physica C: Superconductivity* 160.3-4 (Sep. 1989), S. 341–346.
 - [187] A. Manthiram und Y.T. Zhu. „On the absence of superconductivity in $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ “. In: *Physica C: Superconductivity* 226.1-2 (Juni 1994), S. 195–169.
 - [188] N. A. Babushkina u. a. „Quadratic temperature dependence of resistivity of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ thin films in the normal state and magnetic scattering of charge carriers“. In: *Low Temperature Physics* 22.11 (Nov. 1996), S. 959–961.
 - [189] J. A. Skinta u. a. „Evidence for a Nodeless Gap from the Superfluid Density of Optimally Doped $\text{Pr}_{1.855}\text{Ce}_{0.145}\text{CuO}_{4-y}$ Films“. In: *Physical Review Letters* 88.20 (Mai 2002), S. 207003.
 - [190] A. V. Pronin u. a. „Doping dependence of the gap anisotropy in $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ studied by millimeter-wave spectroscopy“. In: *Physical Review B* 68.5 (Aug. 2003), S. 054511.
 - [191] M. Prohammer und J. P. Carbotte. „London penetration depth of d -wave superconductors“. In: *Physical Review B* 43.7 (März 1991), S. 5370–5374.
 - [192] J. Annett, N. Goldenfeld und S. R. Renn. „Interpretation of the temperature dependence of the electromagnetic penetration depth in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ “. In: *Physical Review B* 43.4 (Feb. 1991), S. 2778–2782.
 - [193] M.-S. Kim u. a. „Magnetic Penetration Depth Measurements of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ Films on Buffered Substrates: Evidence for a Nodeless Gap“. In: *Physical Review Letters* 91.8 (Aug. 2003), S. 087001.
 - [194] G. Blumberg u. a. „Nonmonotonic $d_{x^2-y^2}$ Superconducting Order Parameter in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ “. In: *Physical Review Letters* 88.10 (Feb. 2002), S. 107002.
 - [195] H. Matsui u. a. „Direct Observation of a Nonmonotonic $d_{x^2-y^2}$ -Wave Superconducting Gap in the Electron-Doped High- T_c Superconductor $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ “. In: *Physical Review Letters* 95.1 (Juli 2005), S. 017003.
 - [196] E. A. Ekimov u. a. „Superconductivity in diamond“. In: *Nature Physics* 428 (Apr. 2004), S. 542–545.
 - [197] E. Bustarret u. a. „Superconductivity in doped cubic silicon“. In: *Nature Physics* 444 (Nov. 2006), S. 465–468.
 - [198] T. Herrmannsdörfer u. a. „Superconducting State in a Gallium-Doped Germanium Layer at Low Temperatures“. In: *Physical Review Letters* 102.21 (Mai 2009), S. 217003.
 - [199] V. Heera u. a. „Heavily Ga-doped germanium layers produced by ion implantation and flash lamp annealing: Structure and electrical activation“. In: *Journal of Applied Physics* 107.5 (März 2010), S. 053508.
 - [200] R. Skrotzki u. a. „On-chip superconductivity via gallium overdoping of silicon“. In: *Applied Physics Letters* 97.19 (Nov. 2010), S. 192505.
 - [201] J. Fiedler u. a. „Superconducting films fabricated by high-fluence Ga implantation in Si“. In: *Physical Review B* 83.21 (Juni 2011), S. 214504.
 - [202] F. A. Trumbore. „Solid Solubilities of Impurity Elements in Germanium and Silicon“. In: *Bell System Technical Journal* 39.1 (Jan. 1960), S. 205–233.
 - [203] E. V. Charnaya u. a. „Superconductivity of gallium in various confined geometries“. In: *Physical Review B* 58.1 (Juli 1998), S. 467–472.

- [204] E. V. Charnaya u. a. „Superconductivity and structure of gallium under nanoconfinement“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.45 (Okt. 2009), S. 455304.
- [205] D. Teske und J. E. Drumheller. „Phases of gallium nucleated by small particles“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11.25 (Apr. 1999), S. 4935.
- [206] P. Nubile und A. Ferreira da Silva. „Bandgap narrowing in silicon solar cells considering the *p*-type doping material“. In: *Solid-State Electronics* 41.1 (Jan. 1997), S. 121–124.
- [207] M. Dorojevets. „An 8-bit FLUX-1 RSFQ microprocessor built in 1.75- μ m technology“. In: *Physica C: Superconductivity* 378-381 (Jan. 2002), S. 1446–1453.
- [208] D. Grischkowsky u. a. „Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors“. In: *Journal of the Optical Society of America B* 7.10 (Okt. 1990), S. 2006–2015.
- [209] R. J. von Gutfeld und A. H. Nethercot. „Direct Measurement of the Electron Velocity and Mean Free Path in Gallium“. In: *Physical Review Letters* 18.20 (Mai 1967), S. 855–857.
- [210] R. P. S. M. Lobo u. a. „Localization by disorder in the infrared conductivity of $Y_{1-x}Pr_x-Ba_2Cu_3O_7$ films“. In: *Physical Review B* 65.10 (Feb. 2002), S. 104509.
- [211] A. V. Khotkevich und I. K. Yanson. *Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals*. Kluwer Academic, 1995, S. 168.
- [212] T. T. Chen u. a. „Phonon Spectrum of Superconducting Amorphous Bismuth and Gallium by Electron Tunneling“. In: *Physical Review Letters* 22.11 (März 1969), S. 526–530.
- [213] G. Bergmann. „Amorphous metals and their superconductivity“. In: *Physics Reports* 27.4 (März 1976), S. 159–185.
- [214] G. v. Minnigerode und J. Rothenberg. „Tunnelexperimente an amorphen Supraleitern“. In: *Zeitschrift für Physik* 213.4 (Apr. 1968), S. 397–410.
- [215] D. Morisseau. „Etude par ultrasons des propriétés du gallium supraconducteur - Ultrasonic investigation of gallium superconducting properties“. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 6.8 (Aug. 1976), S. 1553–1565.
- [216] W. D. Gregory, T. P. Sheahen und J. F. Cochran. „Superconducting Transition and Critical Field of Pure Gallium Single Crystals“. In: *Physical Review* 150.1 (Okt. 1966), S. 315–321.
- [217] R. W. Cohen, B. Abeles und G. S. Weisbarth. „Strong-Coupling Superconductivity in Gallium“. In: *Physical Review Letters* 18.10 (März 1967), S. 336–339.
- [218] H. Wühl, J. E. Jackson und C. V. Briscoe. „Superconducting Tunneling in the Low-Temperature Phases of Gallium“. In: *Physical Review Letters* 20.26 (Juni 1968), S. 1496–1499.
- [219] R. Harris und D. M. Ginsberg. „Transmission of Far-Infrared Radiation through Thin Films of Superconducting Amorphous Bismuth and Gallium and Beta-Phase Gallium“. In: *Physical Review* 188.2 (Dez. 1969), S. 737–744.
- [220] E. Schachinger und J. P. Carbotte. „Extended Eliashberg Theory for *d*-wave Superconductivity and Application to Cuprates“. In: *Journal of Physical Studies* 7.2 (2003), S. 209–233.
- [221] T. Fischer u. a. „Optical study of superconducting Ga-rich layers in silicon“. In: *Physical Review B* 87.1 (Jan. 2013), S. 014502.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht oder sind zur Veröffentlichung eingereicht:

- *Phase-sensitive terahertz spectroscopy with backward-wave oscillators in reflection mode*
A. V. Pronin, Yu. G. Goncharov, T. Fischer, J. Wosnitza
Review of Scientific Instruments **80**, 123904 (2009) [27]
- *Phase-sensitive terahertz spectroscopy with BWOs in reflection mode*
A. V. Pronin, Yu. G. Goncharov, T. Fischer, J. Wosnitza
34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz 2009) **1 - 2**, 824 - 825 (2009), Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), ISBN 978-1-4244-5416-7 [28]
- *Highly anisotropic energy gap in superconducting $Ba(Fe_{0.9}Co_{0.1})_2As_2$ from optical conductivity measurements*
T. Fischer, A. V. Pronin, J. Wosnitza, K. Iida, F. Kurth, S. Haindl, L. Schultz, B. Holzapfel, E. Schachinger
Physical Review B **82**, 224507 (2010) [15]
- *Temperature dependence of the London penetration depth in Pr_2CuO_4 from millimeter-wave optical experiments*
A. V. Pronin, T. Fischer, J. Wosnitza, A. Ikeda, M. Naito
Physica C **473**, 11 - 13 (2012) [172]
- *B-T phase diagram of $CoCr_2O_4$ in magnetic fields up to 14 T*
A. V. Pronin, M. Uhlarz, R. Beyer, T. Fischer, J. Wosnitza, B. P. Gorshunov, G. A. Komandin, A. S. Prokhorov, M. Dressel, A. A. Bush, V. I. Torgashev
Physical Review B **85**, 012101 (2012) [31]
- *Optical study of superconducting Ga-rich layers in silicon*
T. Fischer, A. V. Pronin, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, J. Wosnitza, J. Fiedler, V. Heera, M. Helm, E. Schachinger
Physical Review B **87**, 014502 (2013) [221]

- *Inter-sublattice exchange magnon in CoCr_2O_4*
A. V. Pronin, D. Kamenskyi, T. Fischer, M. Uhlarz, J. Wosnitza, B. P. Gorshunov,
G. A. Komandin, A. S. Prokhorov, M. Dressel, A. A. Bush, V. I. Torgashev
Zur Veröffentlichung eingereicht bei Physical Review B [[32](#)]
- *Direct observation of the superconducting energy gap developing in the optical
conductivity spectra of $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$*
T. Fischer, D. Stehr, R. P. S. M. Lobo, T. Niemeier, B. Holzapfel, J. Wosnitza,
A. V. Pronin
Zur Veröffentlichung eingereicht bei Physical Review B [[122](#)]

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde am Hochfeld-Magnetlabor im Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Joachim Wosnitza angefertigt.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Technischen Universität Dresden an.

Dresden, den 8. August 2012

Theo Fischer

Danksagung

Denken und danken sind
verwandte Wörter; wir danken
dem Leben, in dem wir es
bedenken.

(Thomas Mann)

Eine Doktorarbeit entsteht selten von allein. Es gab stets große und kleine Helfer, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Joachim Wosnitza für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit zur wissenschaftlichen Entfaltung bedanken. Herrn Prof. Dr. Martin Dressel danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Artem Pronin für die sehr gute Betreuung während all den Jahren. Er hat die Gabe, komplizierte Sachverhalte einfach und verständlich für jedermann zu erklären. Unvergesslich sind die zahlreichen Diskussionen auch während der nächtlichen Messmarathons.

Ein herzliches Dankeschön geht an Prof. Dr. Ewald Schachinger und Prof. Dr. Jules Carbotte für die zahlreichen anregenden Diskussionen über optische Eigenschaften von Supraleitern. Insbesondere verdanke ich es Ewald, dass meine ersten Gehversuche mit der Eliashberg-Theorie erfolgreich waren und publiziert wurden.

Eine große Hilfe war die Zusammenarbeit mit Dr. Dominik Stehr und die Messungen, die ich mit seinem Spektrometer durchführen konnte. Prof. Dr. Ricardo Lobo danke ich für seine Einführung in die FTIR- und UV/VIS-Spektroskopie und die Betreuung meiner Reflektionsmessungen in Paris.

Bei technischen Problemen und der Realisierung von Konstruktionswünschen konnten Falk Möller und das Team der gesamten Werkstatt stets unkompliziert weiterhelfen. An dieser Stelle möchte ich mich bei Bernd Wustmann für seine Hilfe bei der Konstruktion des verbesserten Messtables bedanken.

Für die stetige Versorgung mit Dünnschichtfilmen, danke ich Dr. Tim Niemeier, Dr. Kazumasa Iida und Prof. Dr. Bernd Holzapfel vom IFW Dresden. Des Weiteren danke ich Richard Skrotzki und Dr. Thomas Herrmannsdörfer für die Zusammenarbeit an Si:Ga, und Geoffrey Chanda für wissenschaftliche Diskussionen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Dr. Artem Pronin, Dr. Marc Uhlarz, Dr. Beate Bergk, Dr. Thomas Herrmannsdörfer und Richard Skrotzki. Zusätzlich danke ich Marc für seine Servicemessungen am PPMS. Ein herzliches Dankeschön geht an Julia Blöcker, dass sie die Bürokratie, so weit es ihr möglich war, von mir ferngehalten hat.

Mein besonderer Dank gilt meinem langjährigen Mitstreiter Rico Beyer. Ich danke ihm für die Kreativität und den Humor, den wir miteinander teilen konnten. Für spannende Badmintonspiele und humorvolle Abwechslung vom Physikalltag, danke ich auch Dr. Beate Bergk, Dr. Arina Sytcheva und Rico Schönemann.

Zum Schluss danke ich ganz besonders meiner Mutter, meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und den Rückhalt auf dem langen und steinigen Weg.